

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Н.Н.Дегтяренко

**СПЕЦИАЛЬНЫЕ РАЗДЕЛЫ
КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ
МЕТОДОВ РАСЧЕТОВ СВОЙСТВ
КЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений*

Москва 2008

УДК 530.145:531(075)+620.3(075)

ББК 22.314я7+22.37я7

Д26

Дегтяренко Н.Н.

Специальные разделы квантово-механических методов расчетов свойств кластеров и наноматериалов: *учебное пособие*.

М.: МИФИ, 2008. – 156 с.

Данное учебное пособие необходимо для овладения студентами принципов расчетов свойств наносистем, периодических кристаллических структур, в том числе для проведения нового лабораторного практикума «Компьютерное моделирование наносистем и сверхпроводников», вводимого для ряда групп факультета ЭТФ с 2008 года. Учебные курсы, поддерживаемые книгой: «Введение в физику наноструктур», «Теоретическая сверхпроводимость», «Физика неидеальных кристаллов», «Квантово-механические методы расчета свойств наносистем и ансамблей нанокластеров», ряда кафедр факультета ЭТФ.

Рецензент *д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Нагорнов*

Учебное пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы МИФИ.

ISBN 978-5-7262-1074-2

© *Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2008*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Раздел 1. Квантовая механика и моделирование.....	9
Раздел 2. Метод Хартри-Фока для многоатомных систем	14
2.1. Волновые функции и уравнение Шредингера.....	14
2.2. Раздельное рассмотрение движения ядер и электронов.....	18
2.2.1. Адиабатическое приближение.....	19
2.2.2. Приближение Борна-Оппенгеймера.....	21
2.3. Требования к электронной волновой функции.....	21
2.4. Метод валентных связей	24
2.5. Метод молекулярных орбиталей	26
2.6. Метод самосогласованного поля. Метод Хартри-Фока	29
Раздел 3. Выход за приближение Хартри-Фока.	
Реализация приближений для простейших	
систем	35
3.1. Полный гамильтониан. Нерелятивистское	
приближение.....	35
3.2. Выход за рамки адиабатического приближения	36
3.3. Ограничения метода Хартри-Фока и учет корреляций	39
3.4. Метод Меллера-Плессетта	43
3.5. Метод конфигурационного взаимодействия	44
3.5.1. Базис конфигурационных функций $\{\Phi_k\}$	45
3.5.2. Набор молекулярных орбиталей для методов	
Меллера-Плессетта и конфигурационного	
взаимодействия	46
3.5.3. Анализ многоконфигурационной волновой	
функции	49
3.6. Простейшая система – молекула водорода.....	52
3.7. Базисные функции для неэмпирических расчетов.....	62
3.7.1. Номенклатура Даннинга.....	63
3.7.2. Номенклатура Попла	64
3.8. Точность квантовых расчетов свойств наносистем.....	66

3.9. Методы расчета электронно-возбужденных состояний	67
3.10. Полуэмпирические методы	71
3.10.1. Предпосылки упрощений	71
3.10.2. Приближенные выражения для матричных элементов.....	72
3.10.3. Достоинства и недостатки полуэмпирических теорий	76
Раздел 4. Псевдопотенциал и теории функционала плотности	82
4.1. Исходный гамильтониан для периодических систем.....	84
4.2. Электронная плотность вместо волновой функции.....	86
4.3. Модель Томаса-Ферми-Дирака.....	88
4.4. Уравнения Кона-Шэма (Kohn-Sham – KS).....	89
4.5. Аппроксимации оператора обменных корреляций.....	91
4.6. Гибридные функционалы.....	93
Раздел 5. Реализация теории функционала плотности и использование псевдопотенциала для периодических и непериодических систем	95
5.1. Обзор приближений.....	95
5.2. Электрон-электронные взаимодействия	96
5.2.1. Обмен и корреляция	97
5.2.2. Теория функционала плотности	97
5.3. Периодические сверхъячейки для моделирования непериодических систем.....	99
5.3.1. Теорема Блоха	99
5.3.2. Выбор точек обратного пространства.....	100
5.3.3. Базис плоских волн	101
5.3.4. Представление уравнений Кона-Шэма в базисе плоских волн	102
5.3.5. Непериодические системы.....	102
5.4. Электрон-ионные взаимодействия	105
5.4.1. Приближение псевдопотенциала.....	105
5.4.2. Сохранение нормы.....	106
5.4.3. Процедура создания псевдопотенциал	107

5.5. Ион-ионные взаимодействия	108
5.5.1. Структурный фактор	108
5.5.2. Полный ионный потенциал	109
5.6. Учет спина в теории функционала плотности	111
5.7. Общая процедура реализации метода DFT	111
5.8. Особенности применения DFT	115
Приложение. Основные понятия	117
Список литературы	154
Список дополнительной литературы и ряда WWW сайтов	155

ВВЕДЕНИЕ

Все большее значение в нанофизике приобретает *моделирование наноструктур, их свойств, нанотехнологических процессов и приборов*. Современные вычислительные средства позволяют осуществлять моделирование различных структур и процессов. Это тем более актуально, что реальный размер наноструктур достигает 1 нм, что требует квантово-механического описания электронной подсистемы и интерпретации результатов метрологии свойств нанообъектов. В ряде случаев требуется **предсказание свойств** еще *не обнаруженных и не исследованных* в природе объектов. В печати имеется значительное число примеров подобных работ.

Особая роль моделирования в нанотехнологии определяет-ся тремя факторами:

- сравнительно небольшие размеры нанообъектов позволяют использовать атомистическое моделирование для описания образования, структуры и свойств объекта;
- атомистическое моделирование, как правило, основано на **первых принципах**, что делает этот подход предсказательным и, в известном смысле, независимым от эксперимента источником фундаментальных знаний о структуре и свойствах нанообъектов;
- размеры нанообъектов являются промежуточными между размерами молекулярных и протяженных систем.

Исследование нанообъектов традиционными экспериментальными методами затруднительно, так как результаты этих исследований (например, результаты, полученные методами туннельной или атомносиловой микроскопии) нуждаются в надежной теоретической интерпретации с использованием атомистических методов.

Особый интерес для моделирования представляют твердотельные наноструктуры: квантовые точки и провода, сверхтонкие пленки и т.п. При моделировании некоторых из таких объектов возможен переход от атомистического к мезоскопическому уровню описания. При этом предполагается, что атомным остовом матрицы уже создан желаемый потенциальный рельеф для электронной подсистемы, которая описывается на квантовом уровне (уравнения Шредингера или Гинзбурга-Ландау). Такое описание называют ме-

зоскопическим описанием наносистем. Примером применения этих методов могут быть, например, численные расчеты сверхпроводящих структур с использованием для описания электронного компонента уравнений Гинзбурга-Ландау [2].

Для атомистического моделирования нанокластеров, нанотрубок, фуллеренов и т.п. используют квантовомеханические методы с различными уровнями приближений (многочастичные задачи не могут быть решены точно). Они позволяют предсказывать различные физико-химические свойства и структуру большого класса наноразмерных систем. Для описания кинетики образования нанобъектов, а также зависимостей структуры и свойств нанобъектов от условий их получения используются квантовые методы Монте-Карло, методы молекулярной механики, а также новые гибридные методы, с помощью которых моделируют реальные процессы формирования и роста наноструктур, например метод молекулярной динамики Car-Paranello.

Значительный прорыв в области моделирования был сделан в 1990-е годы. Это обусловлено не только появлением быстродействующих и доступных широкому кругу пользователей ЭВМ, но и значительным прогрессом методов. Были разработаны такие пакеты программ, как: GAUSSIAN, GAMESS, MOPAC, HYPERCHEM, CHEMICAL OFFICE, ACCELRY'S MATERIAL STUDIO, SIESTA, MATERIALS EXPLORER, NANOLAB II и ряд других. Каждый из этих пакетов имеет различный интерфейс и, что более существенно, основан на конкретных интересах их создателей, т.е. включает различные приближения [1,2].

Одна из специфических особенностей моделирования наносистем – необходимость учета статистических и квантовых флуктуаций в их поведении. Это связано с относительно небольшим числом частиц, составляющих такие системы. При моделировании нанобъектов и наноприборов, а также построении соответствующих вычислительных моделей приходится во многих случаях использовать методы квантовой и классической статистики. Выделяют следующие группы методов.

Квантовые методы Монте-Карло (Quantum Monte-Carlo, QMC). Вычисления исключительно точные и настолько же затратные, поэтому применяются для малых систем. В основе лежит одноименный метод и оперирование многочастичными функциями.

Методы Хартри-Фока (Hartree-Fock, HF). В основе лежит представление о среднем поле. Это значит, что электронные корреляции в таком приближении учтены неточно. Значения энергий, полученные методом среднего поля, всегда выше истинных. Для учета корреляций применяются методы теории возмущений, конфигурационного взаимодействия (Configuration Interaction, CI), спаренных кластеров (Coupled Cluster, CC).

Теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT). Гамильтониан обычно берется приближенно, вместо волновой функции основной переменной становится электронная плотность.

Метод сильной связи (Tight-binding method). Часто относится к полуэмпирическим методам. Многие члены гамильтониана отбрасываются или берутся приближенно.

Полуэмпирические методы (Semiempirical methods).

Методы с использованием эмпирических потенциалов.

Из перечисленных методов первые три считаются методами *ab initio*. Необходимость практического применения этих методов моделирования требует:

1. дальнейшего развития кватерномеханических методов;
2. совершенствования алгоритмов;
3. развития многопроцессорных вычислений;
4. создания интегрированных пакетов компьютерных программ, включающих базы данных;
5. совершенствования методов обработки и сравнения с экспериментальными результатами;
6. визуализации получаемых результатов.

Большинство методов моделирования применяются к системам, содержащим небольшое число атомов, для которых возможна очень высокая точность решения. Для структур из тысяч атомов, используются менее точные полуэмпирические методы расчетов.

Нанообъекты являются составной частью макросистем. Этим объясняется необходимость развития многоуровневых методов описания, совмещающих в себе атомный, мезоскопический и макроскопический масштабы.

РАЗДЕЛ 1

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Представляется удивительным, чтобы большая часть физики низких энергий, химии, нанофизики и биологии может быть объяснена квантовой механикой ионов и электронов. Однако результаты, предсказанные квантовой механикой, подтверждаются с потрясающей точностью. Ярким примером является вычисление гиромагнитного отношения электрона, согласующегося с экспериментом с точностью в 10 значащих цифр. Квантовая теория дала глубокое понимание широкого ряда явлений, включая уровни энергии атома, механизм ковалентной связи, различие проводников и изоляторов. Более того, не существует фактов, опровергающих правильность уравнений квантовой механики. Таким образом, существуют все основания полагать, что понимание большого числа явлений обеспечится решением этих уравнений.

Способность квантовой механики предсказывать общую энергию системы электронов и ядер позволяет извлечь огромную пользу из квантово-механических вычислений. Фактически, пособие посвящено одному виду вычислений, для которого существует достаточно строгое обоснование. Гамильтонианы – правила для вычисления общей энергии простых одноатомных систем – дали возможность точно проверить теорию. Правила для вычисления энергий более сложных систем являются непосредственным развитием идеи атомных гамильтонианов. Справедливо ожидать от квантовой механики точного предсказания энергии системы атомов. И до сих пор эти ожидания оправдывались раз за разом в экспериментах.

Известно, что практически все физические свойства связаны с полной энергией или с разницей энергий. Например, равновесная постоянная решетки такова, что сводит к минимуму полную энергию; поверхности и дефекты в твердых телах имеют структуру, которая отвечает минимуму полной энергии. Если полная энергия может быть вычислена, то все физические свойства, которые связаны с энергией или разностью энергий, также могут быть вычислены. Например, чтобы найти постоянную решетки кристалла, был проведен ряд вычислений полной энергии как функции посто-

янной решетки. Как видно на рис.1, теоретическое значение постоянной отвечает минимуму энергии. Техника полной энергии также была успешно применена для расчета постоянных решеток, модулей объемной деформации, фононов, пьезоэлектрических постоянных, температур и давлений фазовых переходов.

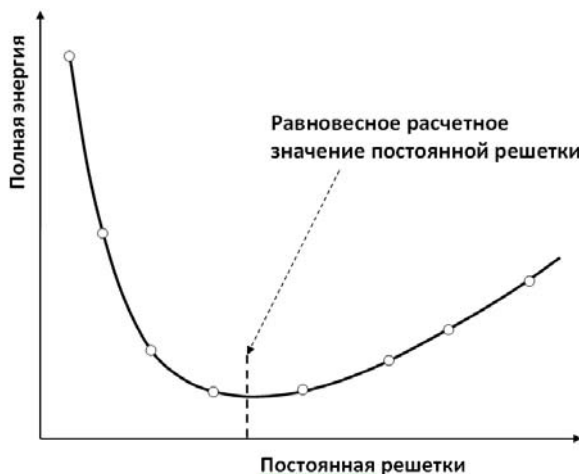


Рис. 1.1. Теоретическое определение постоянной решетки. Проведены вычисления для возможных значений констант, через точки построена гладкая кривая. Искомое значение отвечает минимуму энергии

Часто считается, что квантовая механика создана для описания явлений атомного масштаба, поэтому закономерен вопрос: «Для чего использовать квантово-механические вычисления в науках, не имеющих дела с атомными масштабами?» Так как наш мир состоит из атомов и определяется их взаимодействием друг с другом, подробное и глубокое понимание явлений должно основываться на понимании этих взаимодействий.

Существует множество примеров связей между атомным и макроскопическим уровнем. Механизм «ключа и замка» в биологических системах привел к созданию соединений, по форме соответствующих «ключу» в соответствующей реакции. Формы ключей известны и поняты лишь благодаря квантово-механическому описанию ковалентных связей. И хотя пока не был создан алгоритм для определения формы сложных молекул и систем путем решения уравнения Шредингера, задача близка к разрешению.

Существуют также примеры применения квантовой механики вне атомных масштабов, например, в материаловедении – это проблема возникновения пластических деформаций. Деформации начинаются на атомарном уровне, когда связи, напряженные выше предела «текучести», разрываются. Очевидно, что место и время разрыва определяются квантовой механикой. И хотя существует много примеров успешного продвижения в материаловедении и без квантовой механики, прогресс зачастую ограничен из-за неизбежности учета атомарного мира. Например, понимание свойств и поведения дислокаций дается классической теорией упругости. Однако о ядре дислокации известно очень мало, так как дислокации требуют детального квантово-механического моделирования. Более того, классическая теория упругости, применимая лишь на макроуровне, прямо связана с атомарным уровнем через модуль упругости, параметр, определяемый квантово-механическим поведением вещества. И хотя многие постоянные могут быть успешно измерены в лаборатории, геофизика при моделировании континентальных сдвигов не имеет возможности провести эксперимент и обойтись без квантово-механических расчетов, так как невозможно создать нужные давления в лабораторных условиях. Следовательно, части фазовых диаграмм, отвечающие высоким давлениям, для материалов, составляющих Землю, пока не известны. Квантово-механическое моделирование поможет геофизикам, обеспечив их необходимыми параметрами.

Когда необходимо квантово-механическое моделирование? Приведенные примеры показывают, что тогда, когда эксперимент невозможен. Этот принцип не ограничивается, как в примере с геофизикой, ситуациями, недоступными экспериментально, но также предполагает проведение «компьютерных экспериментов», которые допускают больший «экспериментальный» контроль, чем их физические аналоги. Например, можно «проникнуть внутрь» теоретического химического вычисления, по желанию изогнуть связи и изменить углы между связями для понимания процессов, отвечающих за определенную химическую реакцию, или же можно изучать свойства изолированного дефекта в материале. На практике такие операции и выделения были бы невозможны.

Также важно понимать, что можно вычислить квантово-механически и какой ценой. Границы осуществимости таких экспе-

риментов значительно расширились, так что теперь квантово-механическое моделирование может быть экономически выгоднее, даже когда есть альтернатива проведения реального эксперимента. Более того, оно может быть полезным во многих областях науки и техники. Известно, что на текущий момент моделирование ковалентной связи является неточным и дает ошибки при вычислении энергии связи. Однако химики сегодня решают уравнение Шредингера, точно вычисляя энергии ковалентных связей, равновесные расстояния, поляризуемость. Физике известно множество методов для вычисления различных свойств материала, таких как постоянная решетки или постоянная упругости. Эти методы, требующие лишь знания ионного состава (посредством атомных номеров), обычно называются методами *ab initio*, или первопринципные.

Многие методы *ab initio*, используемые физиками и химиками, существуют больше десятилетия, эти методы постоянно улучшались на протяжении последнего времени и возымели успех существенно благодаря возрастающей мощности компьютеров. Десять лет назад большинство методов *ab initio* было способно моделировать системы из небольшого числа атомов, как следствие, применимость к многочастичным системам была ограничена. Некоторые современные методы способны моделировать системы с десятками атомов и применяются для узкого, но важного ряда задач. Среди всех методов метод псевдопотенциала стоит особняком. Десять лет назад метод применялся для моделирования систем из небольшого числа атомов. Теперь он используется для систем из тысяч атомов, и уже очевидно, что это число увеличится, по крайней мере, в 10 раз в ближайшие пять лет. Расширив применимость квантово-механического моделирования до таких масштабов, метод псевдопотенциала сделал целый ряд интересных задач доступным квантово-механическому расчету, и в будущем много новых областей науки будут применять квантовую механику. Увеличение числа атомов, доступных расчету, достигнуто благодаря росту эффективности вычисления по методу псевдопотенциала, а это означает рост числа задач, для которых дешевле использовать квантово-механическое моделирование, нежели проводить эксперимент, чтобы определить физические параметры. Одна из целей пособия – закрепить понимание того, что мир подчиняется законам квантовой механики и что теперь существует метод *ab initio*, позволяющий

широко применять ее в обычной работе.

Соотношение масштабов некоторых процессов схематически представлено на рис. 1.2.

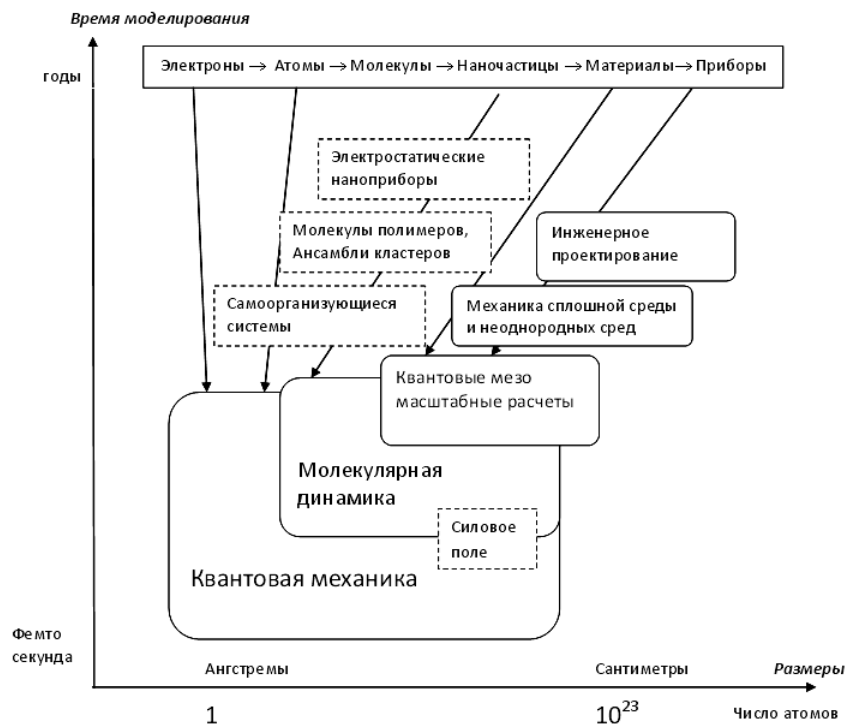


Рис. 1.2. Схематическое представление методов, объектов и масштабов моделирования

РАЗДЕЛ 2

МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА ДЛЯ МНОГОАТОМНЫХ СИСТЕМ

2.1. Волновые функции и уравнение Шредингера

Чтобы изучить и предсказать свойства атомных, молекулярных и наносистем (включая вещество в твердом состоянии), нужно использовать квантовую механику. При этом используется ряд приближений.

Для молекулярных систем энергетические сдвиги, вызванные присутствием магнитных диполей электронов и ядер, являются малыми по сравнению с химическими энергиями связи, и обычно могут успешно учитываться теорией возмущений.

Кроме того, поскольку в связи атомов в таких системах зависят преимущественно от валентных электронов, электроны внутренних оболочек можно учитывать приближенно и, таким образом, релятивистскими эффектами которые сказываются главным образом на этих внутренних электронах, можно пренебречь. Следовательно, для химии молекул, наноструктур и твердого состояния, основные результаты исследования структуры и реакционной способности могут быть получены из нерелятивистского уравнения Шредингера без учета эффектов магнетизма. Для ряда систем это может быть неправильно.

Для исследования структуры обычно используется уравнение независящее от времени Шредингера, но в случае изучения взаимодействия систем с электромагнитным излучением необходимо применять уравнение Шредингера, зависящее от времени.

Следующее приближение для не зависящего от времени уравнения Шредингера – приближение Борна-Оппенгеймера, в рамках которого свойства электронной подсистемы вычисляются при фиксированных положениях ядер.

Для атомных, молекулярных и наносистем это:

$$\hat{H} \cdot \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m) = E \cdot \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m), \quad (2.1)$$

где $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ представляют спиновые и декартовы координаты N электронов системы, а $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$ – координаты M ее ядер. Оператор Гамильтониана \hat{H} :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.2)$$

где кинетические и потенциальные энергии электронов и ядер

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2; \quad \hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^M \frac{\nabla_k^2}{m_k}; \quad (2.3)$$

$$\hat{V}_{en} = -\sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{\mu} - \vec{R}_k|}; \quad \hat{V}_{ee} = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>\mu}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|};$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{j=1}^M \sum_{k>j}^M \frac{Z_k Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{R}_k|}.$$

Решения этого уравнения должны быть получены с несколькими важными ограничениями. Во-первых, волновая функция Ψ должен быть нормирована, и, во-вторых, она должна быть антисимметрична относительно перестановки любой пары электрон-спиновых координат $\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j$, поскольку электроны – являются фермионами. Это требование обычно эквивалентно принципу Паули: *никакие два электрона с одинаковым значением спина не могут занять ту же самую пространственную точку в то же самое время*, т.е. $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \dots) = 0$. Это подразумевает, что два электрона с одинаковым значением спина автоматически держатся отдельно друг от друга в соответствии с требованием антисимметрии, и они движутся зависимо друг от друга. Их движение *коррелированно*, независимо от того, что это электрически заряженные объекты, т.е. это учет только спиновой корреляции.

Пример I. Молекула водорода

Простой пример выполнения вышеупомянутых требований представим расчетом в приближении МО-LCAO волновой функции минимальным базисом для молекулы водорода с двумя электронами. Пусть $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ – расстояние между ядрами, тогда не-

нормированная волновая функция может быть записана следующим образом:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, R) = [1s_1(\mathbf{r}_1, R) + 1s_2(\mathbf{r}_1, R)] \cdot [1s_1(\mathbf{r}_2, R) + 1s_2(\mathbf{r}_2, R)] \cdot [\alpha(1) \cdot \beta(2) - \beta(1) \cdot \alpha(2)]$$

Пространственная часть ВФ состоит из $1s$ орбиталей (каждая центрирована на ядрах 1 и 2), симметрична относительно обмена электронными координатами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , но из-за спиновой части, полная ВФ антисимметрична относительно перестановки электронов. Таким образом, этот вид ВФ удовлетворяет принципу исключения Паули. Заметьте, что значение координаты \mathbf{x}_1 подразумевает одновременно декартовы координаты \mathbf{r}_1 и состояние спина электрона (α или β). Нормировка ВФ может быть проведена в конфокальных эллиптических координатах, но процедура опущена для простоты. Этот вид ВФ слишком общий, чтобы определить равновесное значение для расстояния R и энергии основного состояния E_0 (это должно быть отрицательным), но дает нам общее представление о начальной форме ВФ.

Упражнение: Покажите, что ВФ может быть представлена в виде одного детерминанта.

Сложная проблема поиска геометрии системы сводится нахождению совокупности значений $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$ координат ядер, для которой полная энергия E системы минимальна. Это значение энергии E_0 называют энергией основного состояния, а результирующую геометрию структуры – геометрией основного состояния молекулярной или наносистемы. Желательно также знать ряд других свойств основного состояния, таких как: электрические моменты (диполь, квадруполь), электростатический потенциал на поверхности системы, эффективные электрические заряды на ядрах и другие свойства. Если бы уравнение (1) решалось точно, можно было бы получить информацию о свойствах объекта.

Фактически, квантовая механика говорит нам, что все возможные измеримые свойства изолированной системы содержатся в ВФ $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ для всех состояний молекулы. Но получить точное решение для ВФ очень сложно. Эта функция зави-

сит от большого числа переменных: N электронных спиновых координат, $3N$ декартовых электронных координат и $3M$ координат ядер.

Например, для такой известной молекулы, как бензол, содержащей 12 ядер и 42 электрона, ВФ определена в $162 - 6 = 156$ размерном декартовом пространстве! Соответствующий детерминант имеет $42! = 1.4 \cdot 10^{51}$ элементов! Невозможно даже создать изображение. Действительно, если необходимо сохранить такую ВФ, как численный трехмерный объект с разрешением 0.1 а.е. на линейном размере 10 а.е., то необходимо использовать 10^{312} номеров записи элементов. При использовании точности описания (4 байта/элемент) и плотности записи информации 2 Гбит/см² (считается доступной для считывания электронными приборами), необходимо более чем 10^{293} км² поверхности, чтобы хранить эту информацию (площадь Земной поверхности меньше чем 10^9 км²). Обещанное знание, скрытое в уравнении Шредингера, не совсем доступно. Нужно суметь обойтись много меньшей информацией. С каким минимальным количеством информации можно это сделать?

Прежде всего, избыточности информации можно избежать при использовании комплекса базисных функций, обычно центрируемых вокруг ядер, по которому раскладывается неизвестная ВФ. Тогда требуется знать только более *малый* набор коэффициентов разложения и параметров. Остающаяся проблема, однако, состоит в том, что математическое представление требует использования бесконечного набора базисных функций, а практически можно использовать только конечный набор. Выбор базисного комплекта становится критическим моментом проблемы.

Кроме того, в многоэлектронной системе фундаментальное поведение электронов состоит в том, что они предпочитают избегать друг друга. Движение электронов коррелировано. Электроны с одинаковым спином автоматически держатся отдельно друг от друга в соответствии с требованием антисимметрии (*обменная корреляция* или *фермиевская корреляция*), но и электроны с различным значением спина должны держаться отдельно друг от друга в пространстве, что должно отражаться в координатной части ВФ (*кулоновская корреляция*). Практически учет последнего типа корреляций может осуществляться только приближенно.

В методах расчета ВФ самый простой способ с приемлемой точностью – метод Хартри-Фока (Hartree-Fock). В этом методе предполагается, что ВФ может быть записана как антисимметричная комбинация одноэлектронных орбиталей (детерминант Слэтера). Точный гамильтониан уравнения (2.2) заменяется на систему невзаимодействующих «электронов», каждый из которых двигается в среднем поле всех остальных (Теория Среднего Поля – SCF). Орбитали удовлетворяют условиям нелинейных интегро-дифференциальных уравнений Фока (Fock), и решение должно быть получено итерационными методами, пока не достигнуто самосогласованное значение плотности (метод SCF).

2.2. Раздельное рассмотрение движения ядер и электронов

В нерелятивистском приближении уравнение Шредингера взаимодействующих ядер (m) и электронов (n) имеет вид:

$$\hat{H}\Psi^0 = E\Psi^0, \quad \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \quad (2.4)$$

Гамильтониан (2.4) зависит от координат электронов и ядер. Соответственно, искомая волновая функция также должна содержать как электронные $\{\vec{r}_i\}$, так и ядерные координаты $\{\vec{R}_i\}$:

$$\Psi^0 \equiv \Psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_m). \quad (2.5)$$

В конкретных расчетах молекулярных свойств обычно стремятся к раздельному рассмотрению движения ядер и электронов. Предполагается, что оператор кинетической энергии ядер T_n в некотором смысле мал, и им можно на начальном этапе рассмотрения пренебречь. Тогда получается так называемый электронный гамильтониан

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn},$$

где дифференциальные операторы относятся только лишь к электронным переменным. Производных по ядерным переменным в этом операторе нет, в то же время от ядерных переменных зависят потенциалы V_{en} и V_{nn} . Ядра при таком подходе играют роль внеш-

него поля, в котором находятся электроны. Потенциал V_{nn} от электронных переменных не зависит и при каждой фиксированной конфигурации ядер имеет определенное значение. Следовательно, оператор \hat{H}_e зависит от переменных ядер лишь как от параметров; их изменение влечет за собой изменение внешнего поля, а тем самым и изменение волновой функции и ее собственных значений:

$$\hat{H}_e \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) = E_{e_i}(\vec{R}) \cdot \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.6)$$

Функции $\Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R})$ носят название электронных волновых функций. Они являются собственными функциями электронного гамильтониана, в силу чего для связанных состояний их можно нормировать на единицу:

$$\int |\Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R})|^2 d\vec{r} = \langle \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) | \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) \rangle_{\vec{r}} = 1.$$

Функции $\Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R})$ и $\Psi_{e_j}^0(\vec{r}, \vec{R})$, отвечающие различным собственным значениям, взаимно ортогональны:

$$\langle \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) | \Psi_{e_j}^0(\vec{r}, \vec{R}) \rangle_{\vec{r}} = 0 \quad (i \neq j).$$

Предполагая электронное уравнение (2.6) решенным, займемся решением уравнения (2.4). Есть несколько подходов определения полной волновой функции (2.5). Они различаются формой искомой волновой функции.

2.2.1. Адиабатическое приближение

Общее решение уравнения (2.4) можно представить в виде произведения электронной и ядерной функций

$$\Psi^0(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e^0(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_{яд}^0(\vec{R}). \quad (2.7)$$

Необходимо найти функции $\Psi_{яд_ik}(\vec{R})$ такие, чтобы полная волновая функция давала бы наилучшее приближение по энергии, определяемое вариационным принципом, для задачи о молекуле в целом. Найдем уравнение для поиска $\Psi_{яд_ik}(\vec{R})$. Гамильто-

ниан (2.4) пишем в виде $\hat{H} = \hat{H}_e + T_n$ и требуем, чтобы функция $\Psi^0(\vec{r}, \vec{R})$ была нормирована:

$$\begin{aligned} \int |\Psi^0(\vec{r}, \vec{R})|^2 d\vec{r} d\vec{R} &= \left\langle \Psi^0(\vec{r}, \vec{R}) | \Psi^0(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle_{\vec{r}\vec{R}} = \\ &= \left\langle \Psi_{я\partial}(\vec{r}, \vec{R}) | \left\langle \Psi_{el}^0(\vec{r}, \vec{R}) | \Psi_{el}^0(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle_{\vec{r}} | \Psi_{я\partial}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle_{\vec{R}} = \\ &= \left\langle \Psi_{я\partial}(\vec{r}, \vec{R}) | \Psi_{я\partial}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle_{\vec{R}} = 1. \end{aligned}$$

Имеем

$$\begin{aligned} \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) \{ \hat{H}_e + T_n \} \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_{я\partial_ik}(\vec{R}) &= E_{ik} \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_{я\partial_ik}(\vec{R}), \\ \left\{ E_i(\vec{R}) + T_n + \left\langle \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) | T_n | \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle \right\} \Psi_{я\partial_ik}(\vec{R}) &= \\ = E_{ik} \Psi_{я\partial_ik}(\vec{R}). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) имеет смысл волнового уравнения для подсистемы ядер, находящейся в потенциальном поле

$$V_{ni} = E_i(R) + \left\langle \Psi_{e_i}^0 | T_n | \Psi_{e_i}^0 \right\rangle_{\vec{r}}. \quad (2.9)$$

Первое слагаемое представляет собой собственное значение электронного гамильтониана (2.6), а второе – поправку первого порядка теории возмущений к этому собственному значению, если в качестве возмущения рассматривать оператор кинетической энергии ядер T_n .

Таким образом, волновая функция (2.7) является наилучшей по энергии, если ее сомножители $\Psi_{e_i}(\vec{r}, \vec{R})$ и $\Psi_{я\partial_ik}(\vec{R})$ удовлетворяют системе уравнений

$$\hat{H}_e \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) = E_{e_i}(\vec{R}) \cdot \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.10)$$

$$\left\{ E_i(\vec{R}) + T_n + \left\langle \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) | T_n | \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle \right\} \Psi_{я\partial_ik}(\vec{R}) = E_{ik} \Psi_{я\partial_ik}(\vec{R}). \quad (2.11)$$

Полученная при этом конструкция для нахождения волновой функции в виде двух сомножителей, удовлетворяющих уравнениям (2.11), носит название адиабатического приближения. В этом приближении электронная волновая функция $\Psi_{e_i}(\vec{r}, \vec{R})$ находится для каждой (фиксированной) ядерной конфигурации, тогда

как ядерная функция $\Psi_{яд_ik}(\vec{R})$ определяется для потенциала, усредненного по всем возможным расположениям электронов:

$$V_{ni}(R) = E_i(R) + \left\langle \Psi_{e_i}^0 | T_n | \Psi_{e_i}^0 \right\rangle_r = \left\langle \Psi_{e_i}^0 | H_e | \Psi_{e_i}^0 \right\rangle_r + \left\langle \Psi_{e_i}^0 | T_n | \Psi_{e_i}^0 \right\rangle_r = \left\langle \Psi_{e_i}^0 | H | \Psi_{e_i}^0 \right\rangle_r. \quad (2.12)$$

Физический смысл этого приближения достаточно прост: электроны движутся в фиксированном или в очень медленно адиабатически меняющемся поле ядер, тогда как движение электронов настолько быстрое, что ядра испытывают лишь воздействие поля, усредненного по всем конфигурациям электронов. Функция $V_{ni}(R)$ как функция переменных ядер может быть представлена в виде изоэнергетической поверхности, в силу чего она обычно и называется поверхностью потенциальной энергии, или просто потенциальной поверхностью. Для двухатомных молекул она называется потенциальной кривой.

2.2.2. Приближение Борна-Оппенгеймера

Данное приближение отличается от адиабатического приближения отсутствием в потенциале $V_{ni}(R)$ (2.9) слагаемого $\left\langle \Psi_{e_i}^0 | T_n | \Psi_{e_i}^0 \right\rangle_r$. В обоих приближениях электронная волновая функция одна и та же, тогда как решения ядерного волнового уравнения будут различны. Однако, в силу малости слагаемого $\left\langle \Psi_{e_i}^0 | T_n | \Psi_{e_i}^0 \right\rangle_r$, различия не существенны и ими обычно пренебрегают. С точки зрения теории возмущений приближение Борна-Оппенгеймера является нулевым приближением уравнения (2.4), если в качестве возмущения рассматривать оператор кинетической энергии ядер T_n .

2.3. Требования к электронной волновой функции

Этот и последующие параграфы посвящены решению электронного уравнения

$$\hat{H}_e \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) = E_{e_i}(\vec{R}) \cdot \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.13)$$

Уравнение решается при фиксированной геометрии ядер, так что переменными в данном случае являются координаты электронов. Электронный гамильтониан в этом уравнении определен, и далее упрощать его не будем. Основной вопрос, который необходимо предварительно рассмотреть, касается вида искомой электронной волновой функции. Гамильтониан H_e характеризуется тремя основными свойствами инвариантности.

1. Инвариантность относительно преобразований, принадлежащих группе пространственной симметрии ядерного остова рассматриваемой системы,

2. Инвариантность относительно изменений спиновых координат электронов (нерелятивистский гамильтониан от этих координат не зависит),

3. Инвариантность относительно перестановок номеров электронов.

Если совокупность координат электронов обозначить $\xi_i \equiv (\vec{r}_i, \vec{\sigma}_i)$, то свойство 1 относится к пространству \vec{r}_i , свойство 2 – к пространству $\vec{\sigma}_i$, а свойство 3 – к пространству ξ_i . Исходя из указанных свойств гамильтониана, ВФ должна удовлетворять следующим требованиям:

- 1) быть антисимметричной относительно транспозиций координат ξ_i, ξ_j любой пары электронов (принцип Паули),
- 2) являться общей собственной функцией операторов \hat{S}^2, \hat{S}_z ,
- 3) иметь трансформационные свойства базиса неприводимого представления точечной группы пространственной симметрии гамильтониана системы. Другими словами, электронная волновая функция не должна меняться (с точностью до знака), при перестановке координат ядер, относительно осей (плоскостей) симметрии.

Согласно указанным требованиям к электронной волновой функции, существует несколько способов ее построения. Простей-

2.4. Метод валентных связей

Электронную волновую функцию можно построить из волновых функций отдельных атомов. Такой подход основан на предположении, что при образовании связанного состояния атомы в значительной степени сохраняют свою электронную конфигурацию, а силы связывания между атомами обусловлены обменом электронов между ними. Такой подход сводится к выбору атомных (водородоподобных) функций отдельных атомов в качестве спин-орбиталей и в наибольшей степени соответствует описанию систем, состоящих из атомов с низкой электроотрицательностью.

Рассмотрим схему метода на примере молекулы водорода. В основном состоянии для двух невзаимодействующих атомов водорода волновую функцию можно записать в виде:

$$\Psi_1 = a(1) \cdot b(2),$$

где a, b – $1s$ функции атомов A, B, соответственно. Ввиду неразличимости электронов эквивалентной является и другая форма записи:

$$\Psi_2 = a(2) \cdot b(1).$$

Линейная комбинация функций Ψ_1 и Ψ_2 представляет собой искомую пространственную часть волновой функции

$$\Psi = c_1 a(1) \cdot b(2) + c_2 a(2) \cdot b(1). \quad (2.16)$$

Коэффициенты в этой линейной комбинации подлежат определению. Понятно, что атомы водорода тождественны, коэффициенты равны с точностью до знака. Это легко можно показать.

Полная электронная волновая функция представляет собой произведение пространственной части на спиновую функцию. Сразу отмечаем, что такая волновая функция автоматически будет являться собственной функцией операторов \hat{S}^2, \hat{S}_z .

Необходимо учитывать, что электронная функция должна быть антисимметричной относительно перестановок электронов. Имеем для основного синглетного состояния:

$$\Psi^1 = c^1 \cdot [a(1) \cdot b(2) + a(2) \cdot b(1)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)], \quad (2.17)$$

для триплетного состояния существуют три спиновые функции

$$\Psi^3 = c'' \cdot [a(1) \cdot b(2) - a(2) \cdot b(1)] \cdot \begin{Bmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{Bmatrix}. \quad (2.18)$$

Коэффициенты c' , c'' определяются нормировкой $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Эти функции после элементарных преобразований можно переписать в виде

$$\Psi^1 = c' \cdot \left\{ \begin{vmatrix} a(1)\alpha(1) & a(2)\alpha(2) \\ b(1)\beta(1) & b(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a(1)\beta(1) & a(2)\beta(2) \\ b(1)\alpha(1) & b(1)\alpha(2) \end{vmatrix} \right\}, \quad (2.19)$$

$$\Psi^3 = \begin{Bmatrix} c'' \cdot \begin{vmatrix} a(1)\alpha(1) & a(2)\alpha(2) \\ b(1)\alpha(1) & b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ \frac{c''}{\sqrt{2}} \cdot \left\{ \begin{vmatrix} a(1)\beta(1) & a(2)\alpha(2) \\ b(1)\beta(1) & b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a(1)\alpha(1) & a(2)\beta(2) \\ b(1)\alpha(1) & b(1)\beta(2) \end{vmatrix} \right\} \\ c'' \cdot \begin{vmatrix} a(1)\beta(1) & a(2)\beta(2) \\ b(1)\beta(1) & b(2)\beta(2) \end{vmatrix} \end{Bmatrix}. \quad (2.20)$$

Таким образом, волновую функцию метода валентных связей можно представить в виде линейной комбинации слэтеровских детерминантов, т.е. в виде (2.15). При этом в качестве спин-орбиталей выбираются атомные функции взаимодействующих атомов. В более общем случае взаимодействовать могут не отдельные атомы, а группы атомов. Рассмотрение, безусловно, усложняется, но представить электронную волновую функцию в виде (2.15) всегда возможно.

Правильно построенная волновая функция удовлетворяет всем требованиям из раздела 2.4. Понятно, что таким образом построенная волновая функция прекрасно описывает невзаимодействующую систему, т.е. при больших межатомных расстояниях. При сближении атомов атомные функции перекрываются, что приводит к появлению сил притяжения или отталкивания между атомами. При равновесных же расстояниях форма волновой функции оказывается не всегда оптимальной, так как не учитывается ряд эффектов. Например, два электрона могут оказаться вблизи одного ядра,

такую конфигурацию волновая функция метода валентных связей описать не может. В то же время, волновые функции метода валентных связей удобны для расчета свойств и анализа вклада отдельных атомов.

Отметим, что спин-орбитали метода валентных связей, относящиеся к разным взаимодействующим частям системы, ортогональны

$$\langle a | b \rangle \neq 0 .$$

Именно перекрытие волновых функций определяет взаимодействие между частицами.

2.5. Метод молекулярных орбиталей

В методе молекулярных орбиталей волновая функция строится из спин-орбиталей, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами. Таким образом, в качестве спин-орбитали выбирается молекулярная орбиталь. Молекулярная орбиталь охватывает всю молекулу целиком и симметрична (или антисимметрична) относительно перестановок ядер относительно осей и плоскостей симметрии.

Если вспомнить требования к волновой функции, а именно пункт 3, то можно сказать, что в методе молекулярных орбиталей этому условию удовлетворяет как полная волновая функция, так и спин-орбитали. Заметим, что в методе валентных связей спин-орбитали такому условию не удовлетворяют.

Молекулярные орбитали будем предполагать ортонормированными:

$$\int \varphi_j^*(\xi) \cdot \varphi_i(\xi) \cdot d\xi = \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = \delta_{ij} ,$$

что будет учтено при способе их нахождения, о чем пойдет речь ниже.

Согласно принципу Паули на одной молекулярной орбитали не могут находиться больше двух электронов. Два электрона, занимающие одну орбиталь, должны иметь разные спиновые переменные. Пространственные части молекулярных орбиталей могут совпадать

$$\varphi_i^\alpha(\vec{r}) \equiv \varphi_i^\beta(\vec{r}) \quad (2.21)$$

или различаться

$$\varphi_i^\alpha(\vec{r}) \neq \varphi_i^\beta(\vec{r}). \quad (2.22)$$

С физической точки зрения представляется очевидным, что в электронной системе с некомпенсированным полным спином частицы, имеющие разные проекции спина, должны характеризоваться разными пространственными орбиталями (2.22). Однако при этом полная волновая функция не является собственной для оператора \hat{S}^2 . В случае уравнения (2.21) имеем волновую функцию, являющуюся собственной функцией операторов \hat{S}^2, \hat{S}_z . Не будем останавливаться на описании данной проблемы, операторах проектирования, позволяющих построить из орбиталей второго типа волновую функцию, которая будет являться собственной функцией также и оператора \hat{S}^2 . В данном разделе основные результаты получены с орбиталями, имеющими одинаковые пространственные части $\varphi_i^\alpha(\vec{r}) \equiv \varphi_i^\beta(\vec{r})$ (системы с закрытой оболочкой). Такой вид волновой функции окажется особенно важным, например, при построении поправок к волновым функциям при учете спин-орбитального взаимодействия.

Для примера, выпишем молекулярные орбитали для молекулы водорода:

$$1\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1 + S)}}[a + b], \quad 1\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1 - S)}}[a - b],$$

где a, b – 1s-функции атома H, центрированные на ядрах A и B, а $S = \langle a | b \rangle$. В основном состоянии молекулы волновая функция с хорошей точностью может быть представлена в виде одного детерминанта:

$$\Psi_{MO}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} 1\sigma_g(1)\alpha(1) & 1\sigma_g(1)\beta(1) \\ 1\sigma_g(2)\alpha(2) & 1\sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix}. \quad (2.23)$$

Такая волновая функция позволяет рассчитать равновесную конфигурацию молекулы и верно определить ряд ее свойств. В то же время при увеличении расстояния между ядрами такая волновая

функция перестает правильно описывать систему. Это известный факт. Для получения корректных результатов необходимо представить волновую функцию в виде двух детерминантов:

$$\Phi = C_1 \Psi_{MO}(1\sigma_g^2) + C_2 \Psi_{MO}(1\sigma_u^2). \quad (2.24)$$

Здесь важно выделить следующее. ВФ выражения (2.24) построена из молекулярных орбиталей и представлена в виде линейной комбинации детерминантов (2.15). Таким образом, удастся рассчитывать взаимодействие атомов водорода при различных межъядерных расстояниях оставаясь при этом внутри метода молекулярных орбиталей, и автоматически удовлетворять всем требованиям к волновой функции, высказанным в разделе 2.4. Ниже молекуле водорода будет уделено особое внимание как наиболее простому примеру.

Метод молекулярных орбиталей получил широкое распространение, и в настоящее время основная масса расчетов проводится с волновыми функциями такого типа. Этот успех связан с возможностью использования удобного математического аппарата, позволяющего автоматизировать расчеты. Кроме того, различные приближения метода (в основном это касается слагаемых в представлении (2.15)) позволяют легко увеличить точность вычислений или размеры рассматриваемой системы, правда, с соответствующим ростом стоимости расчета.

Молекулярные орбитали можно линейным преобразованием свести к локализованным орбиталям, включающим лишь атомные орбитали, относящиеся к небольшому числу центров. Как правило, локализованные орбитали полностью располагаются на одном или двух соседних ядрах. Такое представление оказывается удобным для анализа свойств атомной системы.

2.6. Метод самосогласованного поля. Метод Хартри-Фока

Точное решение электронного волнового уравнения (2.13) возможно только для водородоподобных ионов и молекулярного иона H_2^+ , имеющих всего один электрон.

Для систем с двумя и более электронами при решении уравнения возникают непреодолимые трудности. Член межэлек-

тронного отталкивания зависит от разности координат электронов, что не позволяет разделить переменные в любой координатной системе. По этой причине решение уравнения может быть получено лишь с помощью тех или иных приближений.

В этом разделе выведем уравнение для определения спин-орбиталей. При этом сделаем одно существенное приближение. Волновую функцию представим в виде одного детерминанта Слэтера (2.14):

$$\begin{aligned} \Psi = \hat{A}_{SL}[\varphi_i^\alpha(1)\alpha(1)\varphi_2^\alpha(2)\alpha(2)... \\ ... \varphi_p^\alpha(p)\alpha(p)\varphi_1^\beta(p+1)\beta(p+1)... \\ ... \varphi_N^\beta(N)\beta(N)]. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Спин-орбитали определяются из вариационного принципа. Целью является нахождение наилучших спин-орбиталей, при которых энергия системы оказывается минимальной. Спин-орбитали будем предполагать ортонормированными

$$\int \varphi_j^*(\xi) \cdot \varphi_i(\xi) \cdot d\xi = \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = \delta_{ij}.$$

Заметим, что в ходе вывода уравнений для нахождения спин-орбиталей нигде не указывается, что искомые функции – молекулярные орбитали. Напомним, что из определения молекулярные орбитали должны с точностью до знака совпадать сами с собой при перестановке ядер относительно осей и плоскостей симметрии ядерной конфигурации. Таким образом, допускаем, что найденные спин-орбитали этому условию не удовлетворяют. Вообще говоря, и это будет показано, такое допущение приведет к ряду интересных результатов.

Итак, учитывая выражение для гамильтониана системы, приходим к выражению для среднего значения энергии:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.26)$$

$$H_i = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^*(\xi) \cdot h(\xi) \cdot \varphi_i^*(\xi) \cdot d\xi,$$

$$\begin{aligned} \text{Здесь } J_{ij} &= \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1)\varphi_j(2) \right\rangle = \\ &= \iint \varphi_i^*(\xi_1) \cdot \varphi_j^*(\xi_2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\xi_1) \cdot \varphi_j(\xi_2) \cdot d\xi_1 \cdot d\xi_2, \\ K_{ij} &= \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(2)\varphi_j(1) \right\rangle = \\ &= \iint \varphi_i^*(\xi_1) \cdot \varphi_j^*(\xi_2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\xi_2) \cdot \varphi_j(\xi_1) \cdot d\xi_1 \cdot d\xi_2. \end{aligned}$$

Ввиду условия $J_{ij} - K_{ij} = 0$ вторая двойная сумма в формуле (2.26) в действительности не содержит членов с $i=j$. Процедура вывода уравнений для функций $\{\varphi_i\}$ определяется экстремумом функционала (2.26) к малым вариациям $\delta\varphi_i$

$$\frac{\delta E}{\delta\varphi_i} = 0 \quad (2.27a)$$

с добавочным условием ортогональности и нормировки

$$\langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = 1. \quad (2.27b)$$

Если считать, что в общем случае величина $\langle \varphi_j | \varphi_i \rangle$ комплексна, то каждое из условий (2.27) будет равносильно двум – одному для вещественной и другому для мнимой части. Поэтому нужно ввести отдельные множители Лагранжа $\varepsilon_{ij}, \varepsilon_{ji}$ для $\langle \varphi_j | \varphi_i \rangle$ и $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$

$$I = E - \sum_i \sum_j^N \varepsilon_{ji} \left(\int \varphi_j^*(\xi) \cdot \varphi_i(\xi) \cdot d\xi - \delta_{ij} \right).$$

Функционал I , как и E , будет вещественным ($I=I^*$), если $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*$. Положив $\varphi_i \rightarrow \varphi_i + \delta\varphi_i$, $\varphi \rightarrow \varphi + \delta\varphi$, где $\delta\varphi_i, \delta\varphi_i^*$ – независимые бесконечно малые вариации, и из условия обращения

в нуль членов первого порядка малости по $\{\delta\varphi_i\}$, $\delta I = 0$ определяем уравнения для $\{\varphi_i\}$.

$$\begin{aligned}\hat{F}\varphi_i &= \varepsilon_{ij} \cdot \varphi_j, \\ \hat{F} &= h + \sum_j^N (J_j - K_j), \\ J_j(1)\varphi(1) &= \int \varphi_j^*(2) \cdot \varphi_j(2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot d\xi_2 \cdot \varphi(1), \\ K_j(1)\varphi(1) &= \int \varphi_j^*(2) \cdot \varphi(2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot d\xi_2 \cdot \varphi_j(1).\end{aligned}\tag{2.28}$$

Спин-орбитали, минимизирующие полную энергию системы в состоянии с волновой функцией в виде слэтеровского детерминанта, определяются при помощи вариационного принципа неоднозначно (с точностью до линейного преобразования). Среди этого множества всегда можно выбрать совокупность $\{\varphi_i\}$, в которой матрица ε диагональна, а уравнения Хартри-Фока принимают каноническую форму

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i \cdot \varphi_i.\tag{2.29}$$

Оператор F имеет смысл одноэлектронного оператора гамильтониана (хотя и зависящего от системы орбиталей), и его по аналогии называют оператором Фока. Его собственные значения – энергии хартри-фоковских орбиталей.

Система уравнений Хартри-Фока выведена для спин-орбиталей общего вида:

$$\varphi_i(\xi) = \varphi_i^\alpha(\vec{r}) \cdot \alpha(\sigma) + \varphi_i^\beta(\vec{r}) \cdot \beta(\sigma).\tag{2.30}$$

Для нахождения пространственных частей необходимо рассмотреть спин-орбитали в виде

$$\varphi_i(\xi) = \varphi_i^\alpha(\vec{r}) \cdot \alpha(\sigma) \text{ или } \varphi_i(\xi) = \varphi_i^\beta(\vec{r}) \cdot \beta(\sigma).\tag{2.31}$$

Условие ортнормированности $\langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = \delta_{ij}$ будет удовлетворено, если

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \varphi_j^\alpha | \varphi_i^\alpha \rangle = \delta_{ij} \\ \langle \varphi_j^\beta | \varphi_i^\beta \rangle = \delta_{ij} \end{array} \right\} \quad (2.32)$$

(требование $\langle \varphi_j^\alpha | \varphi_i^\beta \rangle = \delta_{ij}$ не обязательно – будем работать с двумя наборами спин-орбиталей). Волновая функция запишется в виде $\Psi = \hat{A}_{SL}[\varphi_1^\alpha(1)\alpha(1)\varphi_2^\alpha(2)\alpha(2)\dots\varphi_p^\alpha(p)\alpha(p)\varphi_1^\beta(p+1)\beta(p+1)\dots\varphi_N^\beta(N)\beta(N)]$, то есть принять, что в (2.25)

$$\begin{aligned} \varphi_i(\xi) &= \varphi_i^\alpha(\vec{r}) \cdot \alpha(\sigma) \quad (i=1,2,\dots,p), \\ \varphi_i(\xi) &= \varphi_i^\beta(\vec{r}) \cdot \beta(\sigma) \quad (i=1,2,\dots,q; \quad p+q=N). \end{aligned}$$

Среднее значение энергии (2.26) равно

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) = \\ &= \sum_{i=1}^p H_i^\alpha + \sum_{i=p+1}^N H_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p (J_{ij}^{\alpha\alpha} - K_{ij}^{\alpha\alpha}) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q (J_{ij}^{\beta\beta} - K_{ij}^{\beta\beta}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q J_{ij}^{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q J_{ij}^{\beta\alpha}, \end{aligned} \quad (2.33)$$

где

$$H_i^\gamma = \langle \varphi_i^\gamma | h | \varphi_i^\gamma \rangle \quad (\gamma = \alpha, \beta),$$

$$J_{ij}^{\gamma\gamma'} = \left\langle \varphi_i^\gamma(1) \varphi_j^{\gamma'}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i^\gamma(1) \varphi_j^{\gamma'}(2) \right\rangle \quad (\gamma, \gamma' = \alpha, \beta),$$

$$K_{ij}^{\gamma\gamma'} = \left\langle \varphi_i^\gamma(1) \varphi_j^{\gamma'}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i^{\gamma'}(2) \varphi_j^\gamma(1) \right\rangle \quad (\gamma = \alpha, \beta).$$

Уравнения Хартри-Фока для пространственных орбиталей можно вывести, повторив вариационный расчет применительно к функционалу (2.33) с добавочными условиями (2.32) или воспользоваться уравнениями (2.28 – 2.29), переписав их должным образом. Искомые уравнения выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned}
\hat{F}^\alpha \varphi_i^\alpha &= \varepsilon_i^\alpha \cdot \varphi_i^\alpha, & (i=1,2,\dots,p), \\
\hat{F}^\beta \varphi_i^\beta &= \varepsilon_i^\beta \cdot \varphi_i^\beta, & (i=1,2,\dots,q), \\
\hat{F}^\alpha &= h + \sum_{j=1}^p (J_j^\alpha - K_j^\alpha) + \sum_{j=1}^q J_j^\beta, \\
\hat{F}^\beta &= h + \sum_{j=1}^q (J_j^\beta - K_j^\beta) + \sum_{j=1}^p J_j^\alpha,
\end{aligned} \tag{2.34}$$

где

$$\begin{aligned}
J_j^\gamma(1)\varphi(1) &= \int \varphi_j^{\gamma*}(2) \cdot \varphi_j^\gamma(2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot d\vec{r}_2 \cdot \varphi(1), \\
K_j^\gamma(1)\varphi(1) &= \int \varphi_j^{\gamma*}(2) \cdot \varphi(2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot d\vec{r}_2 \cdot \varphi_j^\gamma(1).
\end{aligned}$$

При $p \neq q$, т.е. в случае, когда число электронов с проекцией спина α не равно числу электронов с проекцией спина β , возникает затруднение, состоящее в том, что от решений φ_i^α ($i = 1, 2, \dots, p$) и φ_i^β ($i = 1, 2, \dots, q$) нельзя потребовать, чтобы они удовлетворяли добавочному условию $\varphi_i^\alpha(\vec{r}) \equiv \varphi_i^\beta(\vec{r})$ ($i = 1, 2, \dots, q$). Математическая причина недопустимости такого требования состоит в том, что при $p \neq q$ операторы \hat{F}^α и \hat{F}^β обязательно различаются. С физической точки зрения представляется довольно очевидным, что в электронной системе (с некомпенсированным полным спином) электроны, имеющие разные проекции спина, должны характеризоваться разными пространственными орбиталями. Таким образом, волновая функция уравнений Хартри-Фока для систем с ненулевым спином, вообще говоря, не является собственной функцией оператора квадрата полного спина системы \hat{S}^2 .

Выведенные уравнения самосогласованного поля позволяют получить оптимальные с точки зрения полной энергии системы спин-орбитали.

Вернемся теперь к требованиям к полной волновой функции, высказанные в разделе 2.4. Волновая функция у нас представлена в идее детерминанта Слэтера, что автоматически приводит к

выполнению первого условия, касательно антисимметричности волновой функции относительно перестановок электронов. Про второе условие уже сказали – только при $\varphi_i^\alpha(\vec{r}) \equiv \varphi_i^\beta(\vec{r})$ электронная волновая функция будет собственной функцией операторов \hat{S}^2 , \hat{S}_z . Третье условие относительно неизменности волновой функции при перестановке ядер без наложения аналогичного условия на спин-орбитали, вообще говоря, может не выполняться. В случае, если спин-орбитали требованию симметричности (антисимметричности) не удовлетворяют, необходимо достроить волновую функцию так, чтобы построенная функция требуемому условию удовлетворяла.

На практике спин-орбитали ХФ разложены на заданном базисе, и вариационная проблема становится более простой задачей обнаружения оптимальных значений коэффициентов разложения. Когда это сделано, практические уравнения называют уравнениями Рутана-Хартри-Фока (Roothaan-Hartree-Fock).

Метод ХФ (Hartree-Fock) отлично удовлетворяет обменным условиям, но в остальной части электронных корреляций допускает значительные ошибки. Чтобы получить химическую точность (погрешность, сравнимую с энергией связи), должны быть использованы *post-Hartree-Fock* методы, такие как теория возмущений МР (Moller-Plesset), конфигурационное взаимодействие (CI), или методы связанного кластера (Coupled Cluster methods – CC). Эти методы в вычислительном отношении чрезвычайно затратные, ограничивают размер системы, к которой они могут быть применены, и весьма ограничены в приложениях к переходным металлам. Что же еще можно сделать?

РАЗДЕЛ 3

ВЫХОД ЗА ПРИБЛИЖЕНИЕ ХАРТРИ-ФОКА РЕАЛИЗАЦИЯ ПРИБЛИЖЕНИЙ ДЛЯ ПРОСТЕЙШИХ СИСТЕМ

Атомы, молекулы, нанокластеры представляют собой многочастичные системы. Взаимодействие отрицательно заряженных электронов и положительно заряженных ядер приводит к образованию устойчивых стационарных состояний, энергия и свойства которых с течением времени сохраняются. Поиск и исследование таких состояний представляет собой достаточно сложную задачу.

Метод молекулярных орбиталей (МО) – достаточно надежный подход. Для малых атомных структур расчеты метода МО (с возможно наиболее полным учетом электронных корреляций) позволяют получать результаты, сравнимые со спектроскопическими данными.

В то же время, используя те или иные приближения, можно варьировать точностью полученных результатов или степенью применимости расчета к конкретной ситуации. В самых грубых приближениях (например, учет только валентных электронов) могут быть получены вполне достоверные результаты, коррелирующие с экспериментом для структур, содержащих сотни атомов. Таким образом, имеем подход, который позволяет выбрать наиболее подходящие приближения и получать результаты, точность которых соответствует этим приближениям. В этом разделе рассмотрению и анализу приближений будет уделено особое внимание, что позволит оценивать достоверность получаемых результатов. Для сравнения анализируются результаты, полученные несколько в ином подходе – методом валентных связей, а также выделены приближения и подходы, которые, по нашему мнению, недостаточно хорошо описаны в отечественной литературе.

3.1. Полный гамильтониан. Нерелятивистское приближение

Полный оператор гамильтониана взаимодействующих ядер и электронов содержит слагаемые, соответствующие различным

видам взаимодействия. Каждый тип взаимодействия характеризуется степенью параметра α ($\alpha \approx 1/137$ – постоянная тонкой структуры). Ограничимся рассмотрением членов гамильтониана, содержащих α^0 (нерелятивистские слагаемые) и α^2 (релятивистские слагаемые). Запишем гамильтониан в виде:

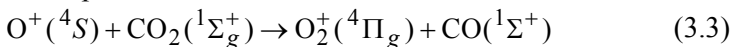
$$\hat{H}_{full} = \hat{H} + \hat{H}_{rel}, \quad (3.1)$$

где \hat{H} – включает слагаемые кинетической энергии, кулоновского отталкивания и притяжения всех ядер и всех электронов, а \hat{H}_{rel} – содержит релятивистские поправки, такие как спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействие. Релятивистские члены содержат малый параметр α^2 . Это позволяет сначала решать задачу с оператором \hat{H} , а затем учесть релятивистские члены \hat{H}_{rel} как малое возмущение. Таким образом, в качестве основного уравнения квантовой механики атомов и молекул выбирается уравнение

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (3.2)$$

Поправки, обусловленные релятивистскими эффектами, достаточно малы и зачастую их учет не требуется. Однако в нерелятивистском приближении некоторые процессы могут быть строго запрещенными, так как сопровождаются, например, изменением спинового состояния. После учета соответствующих членов \hat{H}_{rel} эффект запрета снимается.

Приведем характерный пример влияния релятивистских поправок на химические процессы. Из эксперимента, например, известно, что реакция



идет очень быстро. В данном случае протекание реакции целиком обусловлено спин-орбитальным взаимодействием.

В данном случае релятивистские слагаемые \hat{H}_{rel} могут быть учтены по теории возмущений после решения уравнения (3.2).

3.2. Выход за рамки адиабатического приближения

Адиабатическое приближение приводит к тому, что электронная волновая функция не зависит от квантового состояния

подсистемы ядер. В действительности же, влияние состояний ядерной подсистемы существует, так что вместо волновых функций вида $\Psi^0(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e^0(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_{яд}(\vec{R})$ необходимо рассматривать более сложные конструкции. В нерелятивистском приближении уравнение Шредингера взаимодействующих ядер (М) и электронов (N) имеет вид:

$$\hat{H}\Psi^0 = E\Psi^0, \quad \hat{H} = T_n + T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}. \quad (3.4)$$

Предположим, что уравнение для электронов при фиксированных ядрах решено, то есть известны собственные функции $\Psi_{e_i}(\vec{r}, \vec{R})$ и собственные значения энергии $E_i(R)$, соответствующие данной конфигурации ядер. Тогда, для решения уравнения (3.4) волновую функцию можно аппроксимировать линейной комбинацией

$$\Psi = \sum_i \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_{nuc_i}(\vec{R}), \quad (3.5)$$

где $\Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R})$ и $\Psi_{nuc_i}(\vec{R})$ – ортонормированные волновые функции ядер и электронов соответственно в состоянии i для данной конфигурации ядер.

Подставляем функцию (3.5) в уравнение (3.4), умножаем слева на функцию $\Psi_{e_j}^0(\vec{r}, \vec{R})$ и интегрируем по электронным переменным, получаем уравнение:

$$\left\{ E_i(\vec{R}) + T_n + \left\langle \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) | T_n | \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle \right\} \Psi_{nuc_ik}(\vec{R}) = E_{ik} \Psi_{nuc_ik}(\vec{R}). \quad (3.6)$$

Уравнения (3.6) представляет собой бесконечную систему зацепляющихся интегродифференциальных уравнений и является точным, так как учитывает связь электронного и ядерного движений. Если в системе уравнений приравнять все недиагональные элементы Λ_{ij} нулю, то уравнение (3.6) распадается на систему независимых уравнений:

$$\left\{ E_i(\vec{R}) + T_n + \left\langle \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) | T_n | \Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle \right\} \Psi_{nuc_ik}(\vec{R}) = E_{ik} \Psi_{nuc_ik}(\vec{R}),$$

которое представляет собой уравнение (2.8), что приводит к адиабатическому приближению. Применение адиабатического прибли-

жения связано с малостью возмущающего вклада Λ_{ij} , отвечающего взаимодействию различных электронных состояний. Для случая устойчивых состояний молекул существует простой критерий применимости адиабатического приближения:

$$\hbar \nu / (E_m^{\text{э}} - E_n^{\text{э}}) < 1, \quad (3.7)$$

где ν – наибольшая из частот колебаний ядер вблизи точки равновесия, $E_m^{\text{э}}, E_n^{\text{э}}$ – энергии двух соседних электронных состояний. Например, для спин-возбужденных кластеров гелия наибольшая частота колебаний составила 1800 см^{-1} , что приводит к условию $E_m^{\text{э}} - E_n^{\text{э}} \gg 0.008$ (в атомной системе единиц), которое выполняется для рассматриваемых в работе метастабильных состояний систем.

Адиабатическое приближение становится неудовлетворительным при сближении поверхностей потенциальных энергий различных электронных состояний, когда разность энергий между ними становится сравнимым с колебательным квантом, т. е. соотношение (3.7) не выполняется. В области сближения, касания или пересечения потенциальных поверхностей происходит смешивание электронных состояний вследствие сильного взаимодействия электронного и ядерного движений. Такие взаимодействия называют вибронными. С точки зрения классической механики, в этой области скорость движения ядер приближается к скорости движения электронов. Таким образом, в областях пересечения и сближения потенциальных поверхностей необходимо решать общее электронно-ядерное уравнение (3.4).

В данном разделе не рассматривается движение ядер. Однако понятно, что адиабатическое приближение не всегда может быть использовано, и расчет полной волновой функции в таких случаях весьма не тривиален. Общим нужно считать расчет электронной волновой функции $\Psi_{e_i}^0(\vec{r}, \vec{R})$. Именно решение электронного уравнения будет основным предметом обсуждения в последующем изложении.

3.3. Ограничения метода Хартри-Фока и учет корреляций

В ряде задач, решаемых методом ХФ, проявляется так называемая «дилемма симметрии». Дело в том, что из-за нелинейности уравнений ХФ среди решений всегда имеются такие, симметрия которых отличается от симметрии ядерной конфигурации молекулы. Класс однодетерминантных функций, обладающих надлежащей симметрией, всегда уже, чем при отсутствии ограничений по симметрии. Последние же дают более низкое значение энергии из-за дополнительной вариационной свободы. Таким образом, в вариационной процедуре возникает дилемма: что лучше – более низкая энергия или правильная симметрия орбиталей? Пример: Для правильного шестиугольника H_6 при больших расстояниях между атомами существуют решения, обладающие симметрией относительно 3-го, а не 6-го порядка. Такая же ситуация встречается в полиенах. Метод ХФ также непригоден для расчета энергии Ферми в металлах.

Ограниченный метод ХФ имеет другие явные недостатки. Он дает, например, для энергии диссоциации молекулы H_2 значение 2,65 эВ, тогда как экспериментальная величина равна 4,75 эВ. Более того, при рассмотрении диссоциации молекулы водорода



наблюдается так называемая диссоциационная катастрофа: отдельные атомы H нельзя описать с помощью дважды занятых орбиталей. Поэтому при расчете молекула H_2 ведет себя так, как будто она имеет тенденцию диссоциировать на H^+ и H^- , которые уже можно описать, вводя дважды занятые орбитали на H^- . Не удастся описать и диссоциацию молекулы F_2 , где ХФ энергия диссоциации оказывается отрицательной (рис.3.1). Такой проблемы нет в методе НХФ, однако этот метод не обеспечивает чистого спинового состояния.

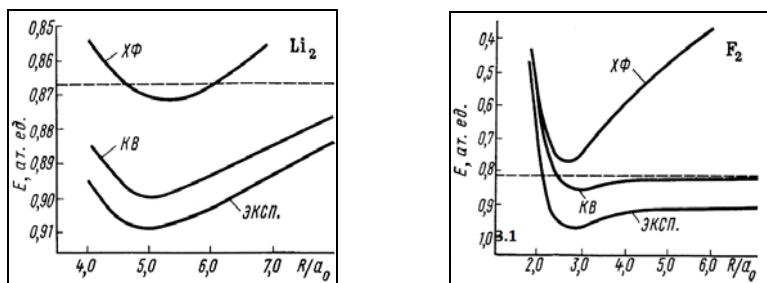


Рис. 3.1. Сравнение зависимостей полной энергии систем Li_2 и F_2 от межъядерного расстояния, полученных в приближении Хартри-Фока (ХФ) и конфигурационного взаимодействия (КВ) с экспериментом. Горизонтальная линия – полная энергия пары свободных атомов (ХФ)

Причина этих недостатков в том, что метод Хартри-Фока используется приближение независимых частиц, а межэлектронное взаимодействие учитывается в нем через среднюю электронную плотность. В действительности, между электронами существует мгновенное кулоновское отталкивание. Изменение энергии, вызванное этими мгновенными взаимодействиями, называется энергией корреляции: $E_{\text{корреляц}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}} < 0$. Энергия по ХФ дает 99% точности, но хотя разница составляет всего 1%, она химически существенна. Заметим, что, поскольку расчеты всегда проводятся с использованием некоторых базисных функций, более точно говорить о $E_{\text{корреляц}}$, относящейся именно к данному базису.

Разделяют динамическую корреляцию, связанную с электронным движением, и статическую, связанную с невозможностью учесть в методе ХФ малые отличия в однодетерминантных волновых функциях в ходе химических реакций, когда молекулярная геометрия изменяется, при возбуждениях системы и т.д.

Существуют методы, позволяющие учесть электронную корреляцию и вычислить энергию молекулы более точно. Среди них метод конфигурационного взаимодействия, теория возмущений, метод многоконфигурационного взаимодействия и др. Прежде чем рассмотреть их, дадим пример, иллюстрирующий эффект электронной корреляции. Метилен CH_2 имеет триплетное основное состояние $^3\text{B}_1$ и низколежащее синглетное состояние возбужденное состояние $^1\text{A}_1$ (два неспаренных электрона обладают противоположными спинами): эксперимент дает разность энергий между ни-

ми 0.4 эВ. Из-за малой разницы в энергиях единственный детерминант Слэтера дает очень плохое описание состояния 1A_1 и метод ХФ переоценивает величину синглет-триплетного расщепления даже при использовании очень широкого базиса на $0.7 \div 0.8$ эВ. Минимум энергии достигается для состояния 1A_1 только при смеси конфигураций, включающей комбинацию триплетного состояния и синглета с открытой оболочкой.

При выводе уравнений Хартри-Фока выбрана волновая функция в виде одного детерминанта Слэтера. Такое приближение для ряда задач оказывается достаточно грубым. В связи с чем, развиты методы, позволяющие учесть некоторую часть корреляционных эффектов. Под электронными корреляциями понимается неточности, обусловленные приближением Хартри-Фока.

Согласно теореме о разложении функций, произвольная N – электронная волновая функция может быть разложена в ряд $\Psi_{эл} = \sum_k C_k \cdot \Phi_k$ по детерминантам Слэтера, построенным из одно-электронных функций, принадлежащих полной ортонормированной системе функций. То есть, имея хартри-фоковскую волновую функцию

$$\Phi = \hat{A}_{SL}[\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_i(i)\dots\varphi_j(j)\dots\varphi_N(N)],$$

определим величины

$$\Phi_i^a = \hat{A}_{SL}[\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_a(i)(i)\dots\varphi_j(j)\dots\varphi_N(N)], \quad (a > N),$$

$$\Phi_{ij}^{ab} = \hat{A}_{SL}[\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_a(i)(i)\dots\varphi_b(j)\dots\varphi_N(N)], \quad (a, b > N).$$

Тогда формулу (2.15) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Psi_{эл} = C \cdot \Phi + \sum_i \sum_a C_i^a \cdot \Phi_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b} C_{ij}^{ab} \cdot \Phi_{ij}^{ab} + \\ + \sum_{i < j < k} \sum_{a < b < c} C_{ijk}^{abc} \cdot \Phi_{ijk}^{abc} + \dots \end{aligned} \quad (3.8)$$

Последовательные члены написанного разложения естественно сопоставить с одноэлектронными, двухэлектронными и т.д. возбуждениями. Важно заметить, что нигде не оговаривается, что пространственные части орбиталей для электронов с различными проекциями спина должны совпадать или различаться.

Практические расчеты производят не с бесконечным рядом, а с суммами, содержащими ограниченное число членов, и перво-степенную важность приобретает проблема достижения требуемой точности вычислений при возможно меньшем числе слагаемых. В частности, при работе со слэтеровскими детерминантами $\{\Phi_\kappa\}$ крайне важно рационально выбрать одноэлектронные орбитали $\{\varphi_\kappa\}$. Интересный результат можно получить, получив среднее значение энергии с волновой функцией (3.8):

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \frac{1}{C} \sum_i \sum_a \langle \Phi | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle C_i^a + \frac{1}{C} \sum_{i < j} \sum_{a < b} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle C_{ij}^{ab}. \quad (3.9)$$

Остальные слагаемые заносятся из-за ортогональности множества $\{\varphi_\kappa\}$.

Пусть множество $\{\varphi_i\}$ построено из хартри-фоковских орбиталей ($i = 1, 2, \dots, N$) и ортогональных к ним виртуальных орбиталей $\{\varphi_a\}$ ($a = N + 1, N + 2, \dots$). Тогда, по теореме Брюллюэна $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle = 0$, и второе слагаемое в выражении (3.9) обращается в нуль.

Таким образом, выражение для энергии приобретает вид:

$$\begin{aligned} E &= E_0 + E_{\text{корр}}, \\ E_0 &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle, \\ E_{\text{корр}} &= \frac{1}{C} \sum_{i < j} \sum_{a < b} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle C_{ij}^{ab}, \end{aligned} \quad (3.10)$$

где $E_{\text{корр}}$ – энергия корреляции.

В формулу (3.10) надо подставлять значения коэффициентов C , C_{ij}^{ab} . Однако они неизвестны. Выражение (3.10) интересно тем, что энергия корреляции в явном виде выражается через сумму энергий корреляций электронных пар (i, j) . Их число ограничено и равно $N(N-1)/2$. В этом исходный пункт теории парных электронных корреляций, в основу которой кладется наглядный физический образ коррелированной пары электронов, движущейся в среднем поле остальных $(N-2)$ электронов.

3.4. Метод Меллера-Плессетта

Для получения неизвестных коэффициентов C , C_{ij}^{ab} оказывается удобным воспользоваться теорией Меллера-Плессетта, основанной на теории возмущений Релея-Шредингера.

Для простоты возьмем уравнения Хартри-Фока в форме (2.34)

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i \cdot \varphi_i, \quad \hat{F} = h + \sum_j^N (J_j - K_j)$$

и для хартри-фоковской волновой функции получаем соотношение

$$\left\{ \sum_{\mu=1}^N \hat{F}(\mu) \right\} \Phi = \left\{ \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right\} \Phi.$$

Ясно также, что функции $\Phi_i^a, \Phi_{ij}^{ab}, \Phi_{ijk}^{abc}, \dots$ являются собственными функциями введенных операторов $\left\{ \sum_{\mu=1}^N \hat{F}(\mu) \right\}$. Следовательно, можно произвести разбиение полного гамильтониана:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' = \left\{ \sum_{\mu=1}^N \hat{F}(\mu) \right\} + \left\{ \hat{H} - \sum_{\mu=1}^N \hat{F}(\mu) \right\}.$$

При таком определении для матричных элементов оператора «возмущения» имеет место соотношение

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_k \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_k \rangle \quad (k \neq 0),$$

означающее, что равны они нулю при $\Phi_k = \Phi_i^a$ (теорема Брюллюэна), а также в случаях, когда возбуждено три Φ_{ijk}^{abc} и больше электронов. Отличны от нуля только элементы $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle$.

Далее, поскольку $\hat{H}^{(0)}\Phi_k = \left\{ \sum_{\mu=1}^N \hat{F}(\mu) \right\} \Phi_k = E_k^{(0)}\Phi_k \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$

и при $\Phi_k = \Phi_{ij}^{ab}$, получим $E_0^{(0)} - E_k^{(0)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$.

Подставляя полученные выражения в формулы теории возмущений Релея-Шредингера, приходим к выражениям для энергии (члены до второго порядка включительно)

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{\left| \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (3.11)$$

и волновой функцией (члены до первого порядка включительно)

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{\left| \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \right|^2 \Phi_{ij}^{ab}}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} + \dots \quad (3.12)$$

Сравнение формул (3.10) и (3.11), показывает, что второе слагаемое дает приближенное выражение энергии корреляции. Приближения заключаются в определении коэффициентов C_{ij}^{ab} (ограничиваемся рассмотрением второго порядка теории возмущений) и в ограниченности используемых в практических вычислениях последовательности функций $\{\varphi_a\}$ ($a = N + 1, N + 2, \dots$).

3.5. Метод конфигурационного взаимодействия

Наряду с методом Меллера-Плессетта на практике используются методы конфигурационного взаимодействия, представляющие собой вырожденную теорию возмущений.

Волновую функцию берут в виде (3.8). Обычно ограничиваются в зависимости от задачи одно- и двукратными возмущениями.

$$\Psi_{эл} = \sum_k C_k \cdot \Phi_k. \quad (3.13)$$

Подставляя ее в уравнение (2.34) и умножая на Φ_k (k пробегает все члены разложения рассматриваемой функции), приходим к секулярному уравнению:

$$|H_{kl} - E_l \delta_{kl}| = 0, \quad \sum_k C_{kl} (H_{kl} - E_l \delta_{kl}), \quad (3.14)$$

где $H_{kl} = \int \Psi_k^* \hat{H} \Psi_l d\xi_1 \dots d\xi_N$.

В данном случае в силу вариационности уравнений определяются наилучшие коэффициенты разложения C_k . Эффективность метода напрямую определяется набором одноэлектронных орбиталей и выбором построенных из них функций Φ_k . Большое количество членов разложения в (3.13) приводит к резкому возрастанию стоимости расчета.

3.5.1. Базис конфигурационных функций $\{\Phi_k\}$

Функции Φ_k можно выбрать двумя способами:

- 1) слэттеровскими детерминантами;
- 2) спин-адаптированными линейными комбинациями слэтеровских детерминантов.

Поясним суть проблемы. Определим синглетную $S1$ и триплетные $T1$, $T2$, $T3$ функции для простейшего случая двухэлектронной системы.

$$S1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)],$$

$$T1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \cdot \alpha(1)\alpha(2),$$

$$T2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)],$$

$$T3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \cdot \beta(1)\beta(2).$$

Функции $S1$ и $T2$ имеют $\hat{S}_z = 0$. Построим два детерминанта, также имеющие $\hat{S}_z = 0$.

$$\begin{aligned}
D1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\beta(2) - \varphi_1(2)\alpha(2)\varphi_2(1)\beta(1)), \\
D2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) \\ \varphi_2(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2) - \varphi_2(2)\alpha(2)\varphi_1(1)\beta(1)).
\end{aligned}$$

Как можно видеть, функции $S1$, $T2$ и $D1$, $D2$ представляют собой линейные комбинации друг друга

$$\begin{aligned}
S1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (D1 + D2), & D1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (S1 + T2), \\
T2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (D1 - D2), & D2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (S1 - T2).
\end{aligned}$$

Таким образом, можно сделать два вывода.

1. Детерминанты $D1$ и $D2$ представляют собой суперпозицию собственных функций с различными полными спинами $S = 0$ и $S = 1$, \hat{S}^2 , что зачастую оказывается весьма нежелательным. Полная волновая функция, построенная из детерминантов, не будет собственной функцией оператора \hat{S}^2 .

2. Использование всех детерминантов с $\hat{S}_z = 0$ позволяет сконструировать с спин-адаптированные функции $S1$, $T2$. Их называют CSF (configuration state function).

В дальнейшем будем работать именно с CFS, так как важно, чтобы сконструированные функции обладали определенными значениями S^2 , S_z .

3.5.2. Набор молекулярных орбиталей для методов Меллера-Плессета и конфигурационного взаимодействия

В качестве спин-орбиталей, занимаемых N электронами, обычно выбирают N решений уравнений Хартри-Фока, отвечаю-

щих наименьшим значениям энергий орбиталей. Эти N решений $\{\varphi_i\}$ ($i = 1, \dots, N$) используются для построения оператора Фока \hat{F} . Однако число решений уравнений (2.34) с данным \hat{F} не равно N , в общем случае оно бесконечно велико

$$\begin{aligned}\hat{F}\varphi_i &= \varepsilon_i \cdot \varphi_i, & i &= 1, 2, \dots, N \\ \hat{F}\varphi_\nu &= \varepsilon_\nu \cdot \varphi_\nu, & \nu &= N+1, N+2, \dots\end{aligned}\quad (3.15)$$

Поскольку φ_ν – собственные функции оператора \hat{F} , имеют место соотношения

$$\begin{aligned}\langle \varphi_i | \varphi_\nu \rangle &= 0, & i &= 1, 2, \dots, N; \nu = N+1, N+2, \\ \langle \varphi_\nu | \varphi_\omega \rangle &= \delta_{\nu\omega}, & \nu, \omega &= N+1, N+2, \dots\end{aligned}\quad (3.16)$$

Функции φ_ν ($\nu \geq N+1, N+2, \dots$) называют виртуальными орбиталями. Виртуальные орбитали отвечают задаче о поведении электрона в поле ядер и усредненном поле всех N электронов (фокиан строится только из занятых орбиталей). Следовательно, виртуальные орбитали основного состояния относятся скорее к задаче об анионе, а не о нейтральной молекуле. В связи с этим обстоятельством при поиске орбиталей, служащих для построения конфигурационных функций состояний в методе конфигурационного взаимодействия и Мелера-Плесетта, в качестве набора орбиталей, расширяющего исходный набор, берут виртуальные задаче о катионе. Математически постановка такой задачи выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}\hat{F}\varphi_i &= \varepsilon_i \cdot \varphi_i, & i &= 1, 2, \dots, N \\ \hat{F}'\varphi'_\nu &= \varepsilon'_\nu \cdot \varphi'_\nu, & \nu &= N+1, N+2, \dots\end{aligned}\quad (3.17)$$

при дополнительном условии (2.43).

Метод конфигурационного использует ряд молекулярных орбиталей и выбор его, вообще говоря, произволен. Наиболее простым и логичным выбором оказывается набор хартри-фоковских орбиталей. Первый недостаток такого выбора заключается в том, что виртуальные орбитали не оптимизируются в процедуре самосогласования.

Возьмем для примера молекулу водорода. При больших расстояниях между ядрами полная энергия не выходит на сумму энергий атомов водорода.

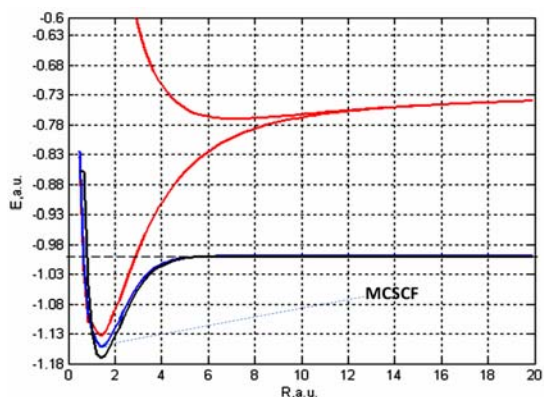


Рис. 3.2. Зависимость полной энергии системы Н-Н от межатомного расстояния. Применение процедуры MCSCF к молекуле водорода дает правильный результат для диссоциации молекулы H_2

Для правильного поведения на больших расстояниях необходимо «замешать» две электронные конфигурации. Математический аппарат, называемый в литературе много-конфигурационным методом среднего поля (MCSCF), представляет собой оптимизацию волновой функции как в отношении коэффициентов C_k так и самих молекулярных орбиталей $\{\phi_i\}$.

Использование описанной процедуры наиболее эффективно при описании химических реакций, разрыве связей, когда электронная плотность перераспределяется между участниками реакции. Понятно, что процедура MCSCF наиболее ресурсоемка.

Наиболее эффективный вариант MCSCF – приближение самосогласованного поля в полном пространстве активных орбиталей (CASSCF). Волновая функция включает в себя все электронные конфигурации – активным (валентным) электронам разрешено распределяться всеми возможными способами, совместимыми с заданной пространственной и спиновой симметрией электронного состояния, на активных орбиталях. Совокупность всех таких конфигураций называют полным активным пространством (CASSCF). Активное пространство, как и волновая функция ограниченного

метода хартри-фока RHF, с точностью до знака инвариантна относительно унитарного преобразования орбиталей в активном пространстве.

$$\Psi = F(\varphi_1(1), \varphi_2(2), \dots, \varphi_N(N))$$

$$\varphi' = \varphi U$$

$$\Psi' = F(\varphi'_1(1), \varphi'_2(2), \dots, \varphi'_N(N)) = \pm \Psi$$

что используется при оптимизации орбиталей.

3.5.3. Анализ многоконфигурационной волновой функции

Для анализа волновой функции, представленной в виде

$$\Psi_{эл}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \sum_k C_k \cdot \Phi_k(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad (3.18)$$

удобно воспользоваться одноэлектронной матрицей плотности

$$\rho(\xi_1, \xi'_1) = N \int \Psi_{эл}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \cdot \Psi_{эл}^*(\xi'_1, \xi_2, \dots, \xi_N) d\xi_2 d\xi_3 \dots d\xi_N. \quad (3.19)$$

Подставляя (3.18) в (3.19), можно записать

$$\rho(\xi_1, \xi'_1) = \sum_k \sum_l (\xi_1) \rho_{kl} \varphi_l^*(\xi'_1) \text{ или, введя обозначения,}$$

$$\varphi = [\varphi_1 \varphi_2 \dots], \quad \rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \dots & \dots \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

перепишем в матричной форме: $\rho(\xi_1, \xi'_1) = \varphi_k(\xi_1) \rho \varphi_l^*(\xi'_1)$.

По определению $\rho^*(\xi'_1, \xi_1) = \rho(\xi_1, \xi'_1)$ (3.19). Следовательно, ρ – эрмитова матрица $\rho_{lk}^* = \rho_{kl}$, которую можно диагонализировать при помощи подходящего унитарного преобразования $U(U^\dagger U = U U^\dagger = I)$:

$$U^\dagger \rho U = n = \begin{bmatrix} n_1 & & & \\ & n_2 & & \\ & & n_3 & \\ & & & \ddots \end{bmatrix}.$$

Унитарным преобразованием $\rho' = U \rho U^+$ можно привести матрицу плотности к диагональному виду. Диагональные элементы имеют смысл чисел заполнения, сумма которых дает общее число электронов активных электронов.

Электроны и орбитали можно разделить на классы активных и замороженных. К классу замороженных относят орбитали, которые не участвуют в рассматриваемом физическом процессе. Например, 1s-орбитали в атоме азота – они не участвуют в химических реакциях, слабо изменяются при взаимодействиях валентных электронов, поэтому их естественно исключить из рассмотрения. Активными обычно выбирают орбитали, числа заполнения которых меняются в ходе реакции, именно с активными орбиталями и электронами связаны эффекты электронной корреляции. В процедуре минимизации энергии участвуют как замороженные, так и активные орбитали, при этом замороженные орбитали входят в каждый детерминант Слэтера дважды.

Поясним на примере молекулы азота. В свободном состоянии атомы азота находятся в состоянии ${}^{3/2}\text{P}; 1s^2 2s^2 2p^3$. При сближении валентные p-электроны перекрываются, и образуется ковалентно-связанная молекула N_2 .

В методе Хартри-Фока правильно описать процесс сближения атомов невозможно. Для расчета зависимости энергии необходимо воспользоваться методами MCSCF. Первые две орбитали, представляющие собой линейные комбинации 1s атомных орбиталей, удобно заморозить. В активное пространство включим все орбитали, построенные из 2s и 2p орбиталей: $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, ... В табл. 3.1. орбитали с 5 по 10 представляют собой суперпозиции 2p-орбиталей. На больших расстояниях их числа заполнения близки к единице, что соответствует двум разделенным атомам. При равновесном же расстоянии электроны с противоположными спинами спариваются и занимают энергетически выгодные связывающие орбитали. Отметим, что 2s электроны не участвуют в реакции и их числа заполнения практически не меняются. Поэтому, вообще говоря, соответствующие орбитали можно исключить из активного пространства и отнести к замороженным.

Таблица 3.1

Числа заполнения орбиталей при расчете MCSCF

Межатомное расстояние R=2 а.у.			Межатомное расстояние R=10 а.у.		
N	Класс	Заполнен.	N	Класс	Заполнен.
1	занятая	2.0000	1	занятая	2.0000
2	занятая	2.0000	2	занятая	2.0000
3	занятая	1.9934	3	занятая	1.9962
4	занятая	1.9848	4	занятая	1.9962
5	занятая	1.9777	5	занятая	1.0035
6	занятая	1.9373	6	занятая	1.0002
7	занятая	1.9360	7	занятая	1.0006
8	незанятая	0.0217	8	незанятая	0.9964
9	незанятая	0.0728	9	незанятая	0.9994
10	незанятая	0.0708	10	незанятая	0.9998

Разделение орбиталей на замороженные и активные, а также определение количества последних, представляет собой неоднозначную задачу. Оно определяется характером интересующего нас процесса. Ясно, что число слагаемых в волновой функции будет резко возрасти при увеличении количества активных орбиталей. Обычно в расчетах приходится ограничиваться соотношением:

1 активная орбиталь/1 активный электрон.

В некоторых задачах, в частности, при расчетах матричных элементов спин-орбитального и дипольного оператора, требуется использовать один молекулярный ряд для описания нескольких состояний предпочтительно с одинаковой точностью. Для определения молекулярных орбиталей в этом случае используют процедуру усреднения по состояниям SA-MCSCF, которая сводится к нахождению минимума функционала

$$E_{avg} = \sum_k \omega_k \cdot \langle \Psi_k^0 | H^0 | \Psi_k^0 \rangle = \sum_k \omega_k \cdot E_k,$$

где Ψ_k^0 – волновые функции, построенные на активном пространстве $\varphi_i (i=1...N)$, ω_k – неотрицательные веса, которые не варьируются. Веса выбираются из соображений точности описания интересующих нас состояний.

Полученный набор молекулярных орбиталей используется в приближении конфигурационного взаимодействия второго порядка с выбором в качестве исходных всех конфигураций, задействованных в предварительных расчетах CASSCF.

3.6. Простейшая система – молекула водорода

Рассмотрим на простейшем случае молекулы водорода применение основных квантово-механических подходов – метода молекулярных орбиталей и метода валентных связей. Мы покажем основные преимущества и недостатки каждого подхода. Далее, будет продемонстрировано, что при $R \rightarrow \infty$ (R – межъядерное расстояние) оба подхода дают идентичные результаты. Важным результатом данной главы будет анализ волновых функций, получаемых при численном решении хартри-фоковских уравнений. На больших межъядерных расстояниях можно получить одноэлектронные функции, соответствующие как методу МО, так и методу ВС. Расстояния, на которых наблюдается такая неоднозначность, определяются энергией расщепления занятых и незанятых МО.

Метод молекулярных орбиталей – волновая функция строится из одноэлектронных функций, которые с точностью до знака инвариантны при перестановке ядер относительно осей и плоскостей симметрии ядерного остова.

Рассмотрим расчет молекулы H_2 методом молекулярных орбиталей.

В основном состоянии молекулы H_2 два электрона занимают связывающую орбиталь $1\sigma_g$. Представим ее в виде

$$1\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1 + S)}}[a + b],$$

где a, b – $1s$ -функции атома H, центрированные на ядрах A, B, а $S = \langle a | b \rangle$.

Волновая функция метода МО, представленная в виде

$$\Psi_{MO}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} 1\sigma_g(1)\alpha(1) & 1\sigma_g(1)\beta(1) \\ 1\sigma_g(2)\alpha(2) & 1\sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix},$$

позволяет достаточно точно рассчитать равновесное межъядерное расстояние в молекуле. Однако при увеличении расстояния между ядрами, полная энергия не выходит на сумму энергий двух атомов водорода. Попробуем разобраться, почему?

Подставим разложение орбитали $1\sigma_g$ в Ψ_{MO}

$$\begin{aligned}\Psi_{MO}(1\sigma_g^2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} 1\sigma_g(1)\alpha(1) & 1\sigma_g(1)\beta(1) \\ 1\sigma_g(2)\alpha(2) & 1\sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{2 \cdot (1+S)} [a(1)+b(1)] \cdot [a(2)+b(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = \\ &= \frac{1}{2 \cdot (1+S)} [a(1) \cdot a(2) + b(1) \cdot b(2) + \\ &+ a(1) \cdot b(2) + b(1) \cdot a(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = \Psi_1 + \Psi_2,\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{2 \cdot (1+S)} [a(1) \cdot b(2) + b(1) \cdot a(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \\ \Psi_2 &= \frac{1}{2 \cdot (1+S)} [a(1) \cdot a(2) + b(1) \cdot b(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].\end{aligned}$$

В последнем выражении волновая функция представлена в виде двух функций. Первая Ψ_1 описывает два электрона локализованные на ядрах А и В: один на ядре А, второй на ядре В, то есть она описывает два атома водорода. Вторая функция Ψ_2 представляет собой состояние, в котором две $1s$ -орбитали одного атома Н заняты двумя электронами. Она описывает взаимодействие иона H^- и ядра H^+ .

Функции Ψ_1 и Ψ_2 входят в Ψ_{MO} с одинаковыми весами, в то время как система H_2 при $R \rightarrow \infty$ должна описываться одной из них. Таким образом, представление волновой функции молекулы водорода в виде одной электронной конфигурации имеет следующие недостатки:

– межатомное равновесное расстояние $R=1.386a.e.$ меньше экспериментального $R=1.401a.e.$

– невозможно описать диссоциацию молекулы. На больших расстояниях полная энергия не выходит на сумму энергий двух изолированных атомов водорода. Причина такого нежелательного положения состоит в том, что орбитали

$$1\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1+S)}}[a+b], \quad 1\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1-S)}}[a-b]$$

при $R \rightarrow \infty$ характеризуются практически одной и той же энергией; соответственно вырождаются и состояния $1\sigma_g^2$, $1\sigma_u^2$.

Для нахождения в предельном случае $R \rightarrow \infty$ правильной волновой функции надо образовать суперпозицию электронных конфигураций $1\sigma_g^2$, $1\sigma_u^2$, то есть построить волновую функцию

$$\Phi = C_1 \Psi_{MO}(1\sigma_g^2) + C_2 \Psi_{MO}(1\sigma_u^2),$$

в которой коэффициенты C_1 , C_2 должны быть определены вариационным методом.

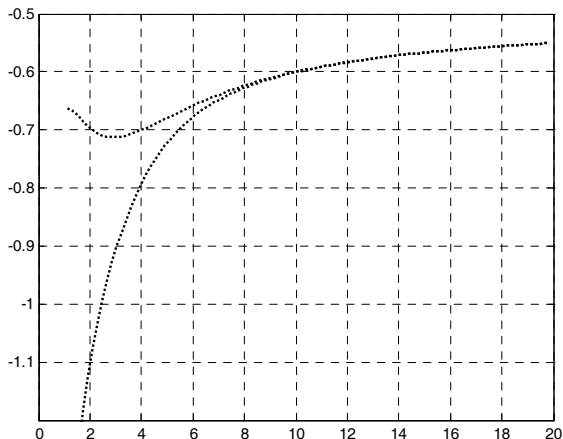


Рис. 3.3. Зависимость энергии орбиталей $1\sigma_g$, $1\sigma_u$ от расстояния между ядрами

Такое смешивание конфигураций как раз и есть конфигурационное взаимодействие. Решая уравнение $\hat{H}\Phi = E\Phi$, найдем правильные энергии состояний и коэффициенты C_1 , C_2 .

В пределе $R \rightarrow \infty$ можно показать, что $C_1 = \pm C_2$ и волновые функции принимают вид

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi_{MO}(1\sigma_g^2) - \Psi_{MO}(1\sigma_u^2)], \quad \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\Psi_{MO}(1\sigma_g^2) + \Psi_{MO}(1\sigma_u^2)].$$

Учитывая, что в рассматриваемом пределе $S \rightarrow 0$, и, выражая орбитали через атомные $1s$ -функции, находим

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [a(1) \cdot b(2) + b(1) \cdot a(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [a(1) \cdot a(2) + b(1) \cdot b(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

Видно, что $\Phi_1 \equiv \Psi_1$, $\Phi_2 \equiv \Psi_2$! Отсюда заключаем, что функция Φ_1 правильно описывает диссоциацию молекулы водорода. Функция Φ_2 описывает взаимодействие иона H^- и ядра H^+ . График энергий представлен на рис. 3.4.

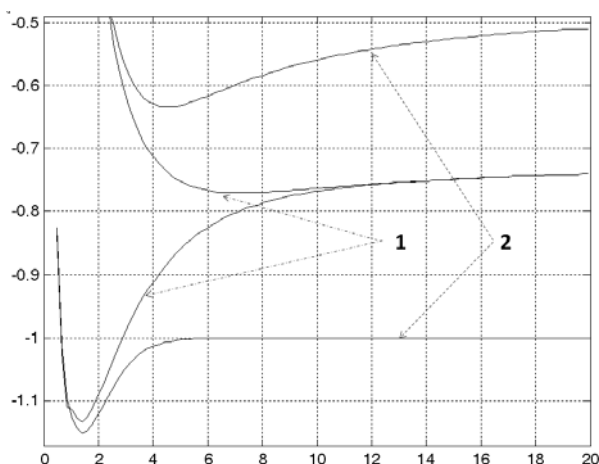


Рис. 3.4. Зависимость системы H_2 от межатомного расстояния:

- 1 – энергии, рассчитанные с функциями $\Psi_{MO}(1\sigma_g^2)$, $\Psi_{MO}(1\sigma_u^2)$;
- 2 – энергии, рассчитанные с функциями Φ_1 , Φ_2

В общем случае можно утверждать, что волновая функция метода молекулярных орбиталей, построенная при учете одной электронной конфигурации, по крайней мере, не всегда может правильно описать поведение молекулы при $R \rightarrow \infty$. Для правильного

выхода системы на составляющие части необходимо смешивать электронные конфигурации.

Мы продвинемся дальше и перепишем функцию Φ_1 $R \rightarrow \infty$ в виде

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} a(1)\alpha(1) & b(1)\beta(1) \\ a(2)\alpha(2) & b(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} a(1)\beta(1) & b(1)\alpha(1) \\ a(2)\beta(2) & b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right\}.$$

Вообще говоря, в рассматриваемом случае ($R \rightarrow \infty$) это функция метода валентных связей. Она построена в соответствии с основной идеей метода из одноэлектронных функций атомов. Правильная функция метода валентных связей имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi_{BC} &= \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1+S^2)}} \cdot [a(1) \cdot b(2) + b(1) \cdot a(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1+S^2)}} \cdot \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} a(1)\alpha(1) & b(1)\beta(1) \\ a(2)\alpha(2) & b(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} a(1)\beta(1) & b(1)\alpha(1) \\ a(2)\beta(2) & b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right\}. \end{aligned}$$

Видно, что при $S \rightarrow 0$ $\Psi_{BC} \equiv \Phi_1$. Понятно, что функции Ψ_{BC} прекрасно описывают систему при больших расстояниях между атомами. В то же время на межатомных расстояниях близких к равновесным существует вероятность того, что два электрона окажутся вблизи одного ядра. Функция Ψ_{BC} такую ситуацию не описывает.

Функция Φ_2 описывает взаимодействие иона H^- и ядра H^+ . При $R \rightarrow \infty$ ее можно переписать в виде

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} a(1)\alpha(1) & a(1)\beta(1) \\ a(2)\alpha(2) & a(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} b(1)\beta(1) & b(1)\alpha(1) \\ b(2)\beta(2) & b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right\}.$$

Видно, что два электрона сидят на одном ядре. Что и требовалось показать.

Отсюда можно сделать вывод, что при равновесных расстояниях наиболее подходящей будет волновая функция метода молекулярных орбиталей, при больших – функция валентных связей. Здесь важно отметить, что обе функции Ψ_{MO} , Ψ_{BC} антисимметричны относительно перестановок электронов, с точностью до знака идентичны при перестановке ядер, а также являются собст-

венными функциями операторов \hat{S}^2 , \hat{S}_z . В то же время построены они на различных одноэлектронных пространственных функциях – спин-орбиталях.

Далее, обратимся к методу Хартри-Фока. Волновая функция метода представляет собой детерминант Слэтера:

$$\Psi_{\text{Хартри-Фок}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

Одноэлектронные функции φ_1 , φ_2 представим в виде линейных комбинаций атомных функций:

$$\varphi_1 = c_{11}a + c_{12}b,$$

$$\varphi_2 = c_{21}a + c_{22}b.$$

Уравнения Хартри-Фока определяют коэффициенты c_{11} , c_{12} , с которыми полная энергия системы принимает минимальное значение.

Оказывается, что на больших расстояниях методом Хартри-Фока можно получить одноэлектронные функции, как соответствующие методу молекулярных орбиталей

$$\varphi_1 \equiv 1\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1+S)}}[a+b],$$

$$\varphi_2 \equiv 1\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1+S)}}[a+b],$$

так и методу валентных связей

$$\varphi_1^{BC} = c_{11}a + c_{12}b, \quad c_{11} = c_{12},$$

$$\varphi_2^{BC} = c_{21}a + c_{22}b, \quad c_{21} = c_{22}.$$

Одноэлектронные функции в первом случае будут симметричны или антисимметричны относительно центра системы, вторые – полностью локализованы на одном или другом ядре. Графики одноэлектронных функций представлены на рис. 3.5 – 3.6.

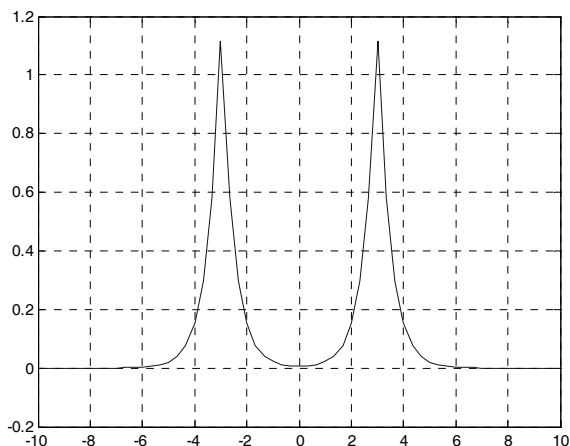


Рис. 3.5. Одноэлектронная функция метода молекулярных орбиталей $1\sigma_g$

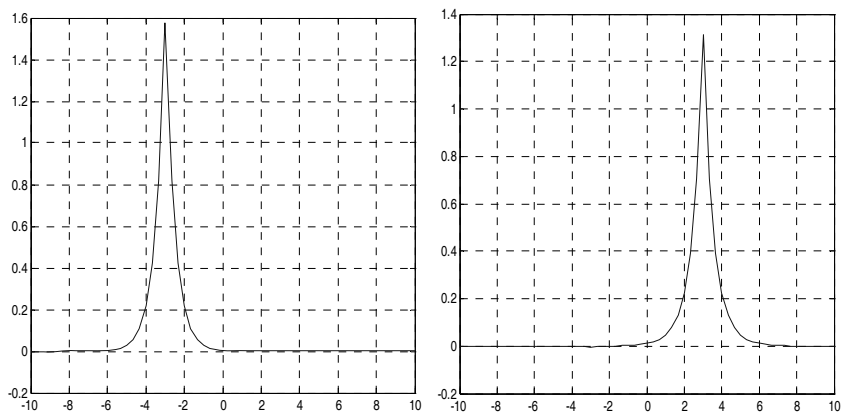


Рис. 3.6. Одноэлектронные функции ϕ_1^{BC} и ϕ_2^{BC} метода валентных связей

Приходим к заключению, что в соответствии с принципом вариационности в зависимости от геометрии системы мы можем получать методом Хартри-Фока одноэлектронные функции первого или второго типа. Однако, одnodетерминантная функция метода Хартри-Фока, построенная из одноэлектронных функций ϕ_1^{BC} ,

φ_2^{BC} , антисимметрична относительно перестановок электронов (свойство детерминанта Слэтера), но не совпадает сама с собой при перестановке ядер. Напишем в явном виде возможные полные функции метода ХФ, построенные на орбиталях φ_1^{BC} , φ_2^{BC} :

$$\Psi_{BC}^{Хартри-Фока\ 1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1^{BC}(1)\alpha(1) & \varphi_2^{BC}(1)\beta(1) \\ \varphi_1^{BC}(2)\alpha(2) & \varphi_2^{BC}(2)\beta(2) \end{vmatrix},$$

$$\Psi_{BC}^{Хартри-Фока\ 2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1^{BC}(1)\beta(1) & \varphi_2^{BC}(1)\alpha(1) \\ \varphi_1^{BC}(2)\beta(2) & \varphi_2^{BC}(2)\alpha(2) \end{vmatrix}.$$

В первом случае на ядре А располагается электрон со спином α , на ядре В со спином β . $\Psi_{BC}^{Хартри-Фока\ 2}$ соответствует обратной ситуации – на ядре А электрон со спином β , на ядре В электрон со спином α .

Для того, чтобы полная волновая функция, построенные на орбиталях φ_1^{BC} , φ_2^{BC} , была инвариантна относительно перестановки ядер, необходимо представить ее в виде линейной комбинации этих детерминантов:

$$\begin{aligned} \Psi_{BC}^{Хартри-Фока} &= \Psi_{BC}^{Хартри-Фока\ 1} - \Psi_{BC}^{Хартри-Фока\ 2} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1 + \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle^2)}} \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1^{BC}(1)\alpha(1) & \varphi_2^{BC}(1)\beta(1) \\ \varphi_1^{BC}(2)\alpha(2) & \varphi_2^{BC}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1^{BC}(1)\beta(1) & \varphi_2^{BC}(1)\alpha(1) \\ \varphi_1^{BC}(2)\beta(2) & \varphi_2^{BC}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right]. \quad !!! \end{aligned}$$

Понятно, что при $R \rightarrow \infty$ $c_{11} \rightarrow 1$, $c_{12} \rightarrow 0$ и поэтому имеем $c_{21} \rightarrow 0$, $c_{22} \rightarrow 1$

(берем знак минус между детерминантами):

$$\Psi_{BC}^{Хартри-Фока}(R \rightarrow \infty) = \Psi_{BC} = \Phi_1.$$

Рассмотрено решение уравнений Хартри-Фока на больших расстояниях. Посмотрим, что будет при сближении ядер.

Приближаясь к равновесным расстояниям, коэффициенты c_{12} , c_{21} будут расти и в некоторой точке $c_{11} = c_{12}$, $c_{21} = c_{22}$. Это означает, что в этой точке R^* и на меньших расстояниях $\varphi_1^{BC} = \varphi_2^{BC} = 1\sigma_g$. В соответствии с вариационным принципом метод Хартри-Фока на этих расстояниях рассчитает только функции, соответствующие методу молекулярных орбиталей. Таким образом, приближаясь к точке R^* справа $R > R^*$ и решая уравнения Хартри-Фока, наблюдаем переход

$$\begin{aligned} \Psi_{BC}^{Хартри-Фок} 1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1^{BC}(1)\alpha(1) & \varphi_2^{BC}(1)\beta(1) \\ \varphi_1^{BC}(2)\alpha(2) & \varphi_2^{BC}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \rightarrow \\ \Psi_{BC}^{Хартри-Фок} 2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1^{BC}(1)\beta(1) & \varphi_2^{BC}(1)\alpha(1) \\ \varphi_1^{BC}(2)\beta(2) & \varphi_2^{BC}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ \rightarrow \Psi_{MO}(1\sigma_g^2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \begin{vmatrix} 1\sigma_g(1)\alpha(1) & 1\sigma_g(1)\beta(1) \\ 1\sigma_g(2)\alpha(2) & 1\sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

График зависимости полной энергии от расстояния между ядрами представлен на рис.3.7.

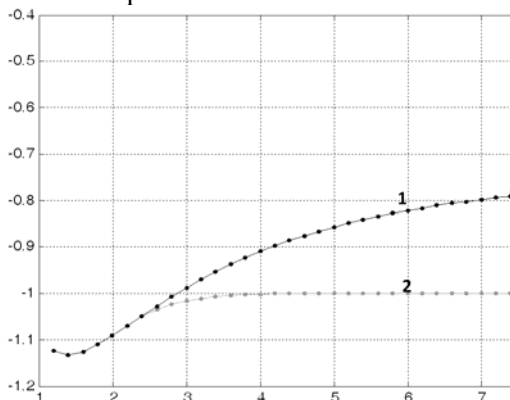


Рис. 3.7. Зависимость системы H_2 от межъядерного расстояния:

- 1 — энергия, рассчитанная с использованием функции $\Psi_{MO}(1\sigma_g^2)$,
- 2 — энергия, рассчитанная с функциями $\Psi_{BC}^{Хартри-Фок} 1$ или $\Psi_{BC}^{Хартри-Фок} 2$

Итак, молекулярную систему можно описать двумя способами: методом молекулярных орбиталей и методом валентных связей.

Волновая функция метода молекулярных орбиталей, представленная в виде одного детерминанта Слэтера, позволяет рассчитать равновесную геометрию системы. Однако не всегда возможно рассчитать с такой волновой функцией процесс диссоциации, что связано с вырождением энергий занятых и вакантных орбиталей. Выход из положения – замешивание конфигураций с заполнением указанных орбиталей.

Метод валентных связей хорошо описывает систему на больших расстояниях. Волновая функция строится из одноэлектронных функций, описывающих отдельные части системы (атомы в простейшем случае). В то же время при равновесных расстояниях Ψ_{BC} не учитывает того, что существует конечная вероятность того, что два электрона окажутся вблизи одного ядра.

При $R \rightarrow \infty$ полные волновые функции метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей должны тождественно совпадать.

На больших межатомных расстояниях в указанных случаях вырождения МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ методом Хартри-Фока можно получить одноэлектронные функции, полностью локализованные на ядрах. То есть одноэлектронные функции метода валентных связей. Правильную волновую функцию в данном случае необходимо достраивать так, чтобы полученная функция была инвариантна к перестановке ядер. Второй вариант - задать условия на хартри-фоковские орбитали – быть с точностью до знака инвариантными к перестановке ядер. Тогда на всех межатомных расстояниях будут получены одноэлектронные функции, соответствующие методу молекулярных орбиталей. Отметим, что с молекулярными орбиталями работать проще. Большинство вычислений данной работы получено именно с молекулярными орбиталями. По умолчанию использованы именно они. Однако, часть важных результатов впервые была получена с орбиталями, полностью локализованных на атомах (квазиатомах). В тех случаях, где уравнения Хартри-Фока допускают оба решения, будем проводить анализ

волновых функций и сравнивать результаты, полученные этими подходами.

3.7. Базисные функции для неэмпирических расчетов

Приближение МО ЛКАО состоит в аппроксимации МО суммой АО, центрированных на каждом ядре. Угловые части АО хорошо известны – это угловые гармоники. Рассмотрим аналитические приближения к радиальным частям АО: именно они обычно называются базисом. В принципе, в качестве базисного набора функций можно использовать любые функции, которые в достаточной степени охватывают пространство электронного распределения. Очевидный выбор – приближение к радиальной составляющей точной водородоподобной АО, известное как орбиталь слейтеровского типа (STO или ОСТ).

В сферических координатах ОСТ имеют вид:

$$\psi_i(\zeta, n, l, m, r, \theta, \varphi) = N r^{n*-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.20)$$

где N – нормировочный множитель, ζ – орбитальная экспонента, Y_{lm} – сферическая гармоника, n , l и m – квантовые числа: главное, орбитальное, и магнитное соответственно. К сожалению, для ОСТ не существует быстрых алгоритмов вычислений необходимых двухцентровых кулоновских и обменных интегралов. Вычисление этих интегралов очень упрощается при использовании в качестве базисных функций орбиталей гауссового типа (GTO или ОГТ).

Так называемые декартовы ОГТ в координатах x , y , и z имеют вид

$$G(a, l, m, n, x, y, z) = N e^{-a r^2} x^l y^m z^n, \quad (3.21)$$

где N – нормировочный множитель, a – орбитальный показатель, $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, n , l и m не являются обычными квантовыми числами, а определяют угловую часть функции в декартовых координатах. Сумма этих чисел $(l + m + n)$ аналогична угловому квантовому числу для атомов и используется, чтобы обозначать функции s-типа ($l = 0$), p-типа ($l = 1$), d-типа ($l = 2$), f-типа ($l = 3$), и т.д. Следует подчеркнуть, что эти обозначения не имеют полной аналогии с квантовыми числами атомных систем.

Самые первые базисные наборы были построены из ОГТ так, чтобы лучше всего описывать ОСТ. Сейчас базисные наборы строят из линейных комбинаций ОГТ и из сгруппированных (контрактированных) ОГТ (CGTO или СОГТ): $g = \sum a_i G_i$ Термин «группировка» (контракция, сжатие) означает, что функция g используется как базисная функция, т.е. $MO = \sum c_i g_i$. Каждая СОГТ имеет свои собственные фиксированные коэффициенты и экспоненциальные множители. Отметим, что СОГТ обычно не являются атомными орбиталями, и во многих случаях, они вовсе не похожи на орбитали изолированных атомов. Форма ОСТ легко аппроксимируется суммой ОГТ с различными экспонентами и коэффициентами. Различают два класса базисных наборов: Даннинга и Попла.

3.7.1. Номенклатура Даннинга

В номенклатуре Даннинга **минимальный базисный** набор включает только одну функцию на пару электронов остова и одну функцию на каждую валентную атомную орбиталь в основном состоянии. Фактически, он всегда включает все орбитали частично занятых подоболочек и валентных функций p -типа для элементов первых двух групп периодической системы: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Минимальный базисный набор называют также одноэкспоненциальным или единичным зета набором (SZ, где Z означает экспоненциальный множитель).

Чтобы добиться лучшего описания, используют большее количество функций на одну орбиталь: две, три и т.д. и обозначают соответственно: двух- (дубль-зета – DZ), трехэкспоненциальный (TZ) и т.д. базисы.

При образовании химической связи валентные орбитали атомов более подвержены воздействию других атомов, чем внутренние (остовные) орбитали. Для их описания требуются большее количество базисных функций. Соответствующие базисные наборы называются расщепленно-валентными (SV). Это не значит, что валентные орбитали включают большее количество примитивов. С другой стороны, орбитали остова часто представляют собой длинные СОГТ, состоящие из многих примитивов, поскольку требуется обеспечить граничные условия на ядре для функции s -типа (см. выше).

При описании химической связи СОГТ, полученные из атомных расчетов по Хартри-Фоку, часто дополняются другими функциями. Они также должны быть включены во все вычисления корреляционных поправок. Наиболее популярны поляризационные и диффузные функции. Поляризационные функции имеют более высокие значения l , чем в занятой атомной орбитали для соответствующего атома. Базисные наборы также часто дополняют так называемыми диффузными функциями, которые важны для правильного описания анионов и слабых связей (например, водородных связей), для вычислений дипольного момента, поляризуемости, и т.д. Это гауссовы функции с очень маленькими экспонентами, медленно спадающие с расстоянием от ядра. Диффузный гауссиан имеет обычно s - и p -тип, однако иногда используются и другие диффузные функции.

«Зета» терминология применяется и для поляризационных функций. Так, DZP означает двухэкспоненциальный базис плюс поляризационные функции, TZP – трехэкспоненциальный базис плюс поляризация, и т.д. Иногда число функций поляризации обозначается как TZDP или TZ2P, TZ + 2P: *тройной зета базис плюс двойная поляризация*. Буква V обозначает расщепление валентных базисных наборов, например, DZV представляют базисные наборы только с одним сжатием для внутренних орбиталей, и два сжатия – для валентных орбиталей

3.7.2. Номенклатура Попла

В этом подходе структура базисного набора дается для целой структуры, а не для отдельных атомов (табл. 3.2). Эти обозначения подчеркивают также расщепленный валентный (SV) характер этих наборов. Символы $n-ijG$ или $n-ijkG$ (например, 6-311G) расшифровываются так: n – *число примитивов для внутренних оболочек*; ij или ijk – *число примитивов для СОГТ в валентных оболочках*. Символы ij описывают валентные DZ наборы, ijk – валентные TZ наборы.

Вообще, в базисных наборах, полученных группой Попла, s и p сжатия, принадлежащие к той же самой «электронной оболочке» (то есть соответствующих формально одному и тому же главному квантовому числу n) оказываются свернутыми в sp -функции.

В этом случае, число примитивов s -типа и p -типа одинаково и они имеют одинаковые экспоненты. Однако, коэффициенты для s - и p -типа сжатий различны.

Базисные наборы Попла могут также быть расширены за счет включения поляризационных функций d -типа только для неводородных атомов ($n-ijG^*$ или $n-ijkG^*$) или p -функциями для атомов водорода ($n-ijG^{**}$ или $n-ijkG^{**}$). Например, для молекулы метана используется набор 4-31G*, что отражает следующее расщепление (431,31,1) / (31) или (8s, 4p, 1d/4s) / [3s, 2p, 1d/2s]. Для молекулы HCN используется базис 6-311G**, который включает следующие СОГТ: (6311,311,1) / (311,1) или (11s, 5p, 1d/5s, 1p) / [4s, 3p, 1d/3s, 1p].

При введении диффузных функций используются следующие обозначения: $n-ij+G$, или $n-ijk+G$. Это означает, что добавлен один диффузный гауссиан s -типа и p -типа к стандартному базисному набору для тяжелых атомов. В этом случае s - и p -функции имеют те же самые экспоненты. Базисы $N-ij++G$, или $n-ijk++G$ получены добавлением одного диффузного гауссиана s -типа и p -типа для тяжелых атомов и диффузного гауссиана 1 s -типа для водорода.

Таблица 3.2

Некоторые рекомендуемые базисные наборы Попла

Базисный набор	Описание	Число базисных функций.	
		Тяжелые атомы	Водород
6-31G*	Добавлены поляризационные функции для неводородных атомов. Используется в большинстве расчетов систем средней сложности. (Включает 6 компонентов функций d -типа.)	15	2
6-31G**	Добавлены также поляризационные функции водородов. Используется в случае, когда участие водородных атомов важно (пример - вычисление энергий связи) и для окончательных, точных вычислений энергии.	15	5

6-31+G*	Добавлены диффузные функции. Важно для систем с ионными парами, анионов, возбужденных состояний.	19	2
6-31+G**	Добавлены р-функции водорода. Используются, когда нельзя применить 6-31G(<i>d,p</i>) и необходимы диффузные функции	19	5
6-311+G**	Трехэкспоненциальный базисный набор. Добавлены валентные функции (по три <i>s</i> - и <i>p</i> -функции) к 6-31+G(<i>d,p</i>). (Используются пять чистых <i>d</i> -функций)	22	6

3.8. Точность квантовых расчетов свойств наносистем

Ошибки всех неэмпирических квантовохимических методов возрастают при использовании «коротких» базисных наборов. Следующие оценки точности расчета методами ХФ или МР2 справедливы для органических молекул при базисе, не хуже чем DZP или 6-31G*:

- длины связей определяются с точностью 0.01 – 0.02 Å (для металлоорганических соединений несколько хуже);
- электронная плотность 10%, длины связей и валентные углы ~ 1 %;
- энергии конформационных переходов (вращение и барьеры инверсии) < 0.1 эВ (использование широкого базиса обязательно);
- частоты колебаний для большинства ковалентных связей, следующие из метода ХФ, систематически завышены на 10 – 12 % из-за пренебрежения электронной корреляцией и ангармонизмом (очень низкие частоты колебаний имеют более высокие ошибки): масштабирующий множитель 0.89 ± 0.01 позволяет получить прекрасное согласие с экспериментом. МР2 приводит к таким же результатам без масштабирования;
- энергии нулевых колебаний ~ 0.05 эВ;
- энергии изодесмических реакций 0.1 – 0.2 эВ;
- энтропии ~ 0.02 эВ;

- присоединение/отщепление протона (с использованием смешанного базиса, с включением аниона) ~ 0.5 эВ (в газовой фазе);
- реакции атомизации и гомолитического разрыва связи описываются с большой ошибкой (1-2 эВ);
- барьеры активации реакций также имеют большие ошибки.

3.9. Методы расчета электронно-возбужденных состояний

Сведения об электронном строении и свойствах наноструктур в возбужденных состояниях очень скудны. Они сравнительно мало доступны для эксперимента, и возможность привлечения методов расчета представляется очень важной. Следует отметить, что изучение возбужденных состояний имеет большое значение не только для характеристики оптических свойств, но и для понимания особенностей и механизмов различных реакций.

Приближение Хартри-Фока для молекул с замкнутой оболочкой, позволяет рассчитать волновую функцию основного состояния Ψ_0 . При изучении электронно-возбужденных состояний в схему расчета необходимо внести некоторые изменения.

1. Наиболее простой модификацией является приближение виртуальных орбиталей, в котором все одноэлектронные МО рассчитываются стандартным методом Хартри - Фока для основного состояния при расположении на каждой занятой МО пары электронов с противоположными спинами. После нахождения самосогласованных коэффициентов разложения МО по АО, энергий МО и полной энергии молекулы, один из электронов «переносится» с занятой МО m на вакантную МО r . Энергию такого перехода вычисляют как разность энергий электрона на этих МО:

$$E(m \rightarrow r) = E(r) - E(m) - (J_{mr} - 2K_{mr}),$$

где J_{mr} и K_{mr} – кулоновский и обменный интегралы,

$$J_{mr} = \langle mm | rr \rangle; \quad K_{mr} = \langle mr | mr \rangle.$$

Величина $(J_{mr} - 2K_{mr})$ учитывает образование вакансии на МО m при электронном переходе $m \rightarrow r$. Основной недостаток приближения виртуальных орбиталей заключается в том, что все МО при электронном переходе считаются неизменными.

Другими способами, широко используемыми для изучения геометрии и электронной структуры молекул в возбужденных состояниях, являются ограниченный и неограниченный методы Хартри-Фока для открытых оболочек и полуэлектронный метод Дьюара.

2. Уравнения, необходимые для проведения расчетов ограниченным методом Хартри-Фока электронных волновых функций для соединений с открытыми оболочками, получены Рутаном. Они значительно сложнее, чем для систем с замкнутыми оболочками, но предложены вполне приемлемые способы их решения, и в настоящее время ограниченный метод Хартри-Фока применяется для неэмпирических расчетов геометрии возбужденных состояний. При использовании неограниченного метода Хартри-Фока для каждой электронной пары вводят два разных набора линейных комбинаций АО, соответствующих электронам с разными спинами. Каждое электронное состояние описывается своим набором коэффициентов, определяющих заселенность МО электронами. Коэффициенты разложения МО по АО определяются из системы уравнений, аналогичной рассмотренной выше. В этом приближении электроны перестают быть спаренными, энергии МО для электронов с разными спинами не совпадают (рис. 3.8). Основной недостаток неограниченного метода Хартри-Фока заключается в том, что найденная волновая функция не является собственной функцией квадрата спинового оператора. Таким образом, получаем неточное решение, которое может быть улучшено лишь введением дополнительной и весьма трудоемкой процедуры проектирования. Без проектирования энергии возбужденных состояний, вычисленные этим методом, получаются сильно заниженными.

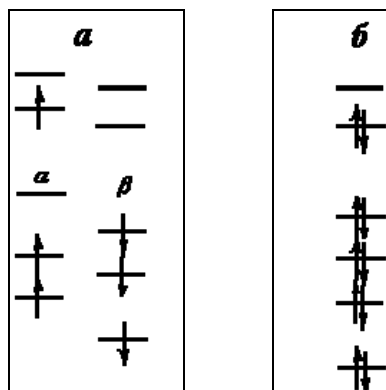


Рис. 3.8. Заполнение МО электронами при расчете волновых функций возбужденных состояний: а – неограниченный метод Хартри-Фока; б – полуэлектронный метод Дьюара

3. В основу полуэлектронного метода Дьюара положены стандартные уравнения Рутана для молекул с замкнутыми оболочками, когда на каждой МО находятся по два электрона, но с измененным числом электронов на двух МО, между которыми произошел электронный переход. Такое описание возбужденного состояния с сохранением стандартных формул ограниченного метода Хартри-Фока для систем с замкнутыми оболочками, по существу, означает заселение МО, занятых одним электроном, двумя половинками электрона с противоположными спинами (см. рис. 3.8). При этом в матричные элементы фокиана войдут интегралы кулоновского взаимодействия между половинками электрона, и неправильно будет учтено обменное взаимодействие между неспаренными электронами. Необходимые в связи с этим поправки предлагается ввести в итоговые величины полной энергии, сохранив стандартные выражения Рутана для вычисления матричных элементов фокиана. В таком приближении обычные программы для молекул с замкнутыми оболочками изменяются при переходе к изучению возбужденных состояний в наименьшей степени. При этом, однако, коэффициенты разложения МО по базису АО определяются с помощью минимизации неточного выражения для полной энергии. В этом заключается основной недостаток полуэлектронного метода Дьюара.

4. Наиболее точные результаты для электронно-возбужденных состояний можно получить методом конфигурационного взаимодействия (КВ, см. выше). При использовании полуэмпирических методов обычно учитывают взаимодействие только между однократно возбужденными состояниями. В этом варианте метода КВ волновые функции синглетных электронно-возбужденных состояний $\Psi_{m \rightarrow r}$, вычисленные в приближении виртуальных орбиталей, составляют базисный набор:

$$\Psi_{m \rightarrow r} = \text{const} \det[\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(1')\beta(1')\dots$$

$$\dots\varphi_{m-1}(m-1)\beta(m-1)\varphi(m')\beta(m')\dots$$

$$\dots\varphi_n(n)\alpha(n)\varphi_n(n')\beta(n')\varphi_r(r)\alpha(r)] .$$

Линейные комбинации этих функций дают более точные волновые функции возбужденных состояний

$$\Phi_{q \rightarrow t} = \sum_{m,r} C_{mr}^{qt} \cdot \Psi_{m \rightarrow r} ,$$

здесь m, r, q и t – индексы, которые могут варьироваться от 1 до N , где N – заданный размер матрицы КВ (может варьироваться в широких пределах). Коэффициенты C_{mr}^{qt} определяются диагонализацией матрицы, построенной из элементов $\langle \Psi_{m \rightarrow r} | H | \Psi_{m' \rightarrow r'} \rangle$. Функции $\Psi_{m \rightarrow r}$ являются однодетерминантными, $\Phi_{q \rightarrow t}$ – многодетерминантными. Однако для большинства электронно-возбужденных состояний основной вклад в $\Phi_{q \rightarrow t}$ дает только одна однодетерминантная функция, а другие вносят лишь небольшую поправку, отражающую изменение МО при возбуждении.

Преимущества и недостатки каждого из рассмотренных выше методов исследованы еще недостаточно, но, по-видимому, все они вполне пригодны для расчета геометрии и электронной структуры возбужденных состояний. Согласие с экспериментом получается неплохое. При этом следует отметить, что для спектроскопии и фотохимии нужны не абсолютные значения геометрических параметров, а их изменение при электронном возбуждении; последнее передается квантовомеханическими методами намного точнее.

3.10. Полуэмпирические методы

3.10.1. Предпосылки упрощений

В предыдущих параграфах были рассмотрены общие методы вычисления уровней энергии и ВФ для электронов многоатомных структур. В принципе, проведение подобных расчетов может обеспечить получение достаточно точных результатов, хорошо коррелирующих с экспериментом. Однако практическое выполнение всех расчетов наталкивается на очень серьезные вычислительные трудности.

Помимо необходимости решения системы уравнений высокой степени (причем, в случае методов самосогласования, многократного решения), необходимо еще вычислять громадное число разнообразных интегралов, которые входят в выражения для соответствующих матричных элементов операторов. Особенно велико оно для двухэлектронных интегралов. Как уже указывалось, это число пропорционально n^4 , где n – количество базисных атомных орбиталей, введенных в расчет. Если структура обладает симметрией, то многие из этих интегралов будут одинаковыми. Однако и в этом случае общее число различных интегралов оказывается для сложных молекул чрезмерно большим. На вычисление даже одного шестимерного интеграла затрачивается заметное машинное время, что делает выполнение расчетов затруднительным.

Следует отметить еще одно обстоятельство. Все вычисление ведется с использованием волновой функции в виде линейной комбинации атомных орбиталей, а при ограниченном базисном наборе такая функция уже вносит существенную ошибку во все последующие вычисления. Заметное улучшение точности результатов требует существенного (на порядок и больше) увеличения базиса по сравнению с минимальным. Но даже и в этом случае для сложных систем может оказаться, что точно проведенный расчет плохо согласуется с экспериментом. К сожалению, современное состояние решения многоэлектронной задачи таково, что невозможно с самого начала оценить ошибку, которая будет внесена в окончательный результат при использовании того или иного приближения. Поэтому при производстве всех подобных расчетов всегда нужно иметь в виду реальную опасность их плохого согласо-

ния с экспериментом. Использование теории электронных оболочек для интерпретации и предсказания спектров в сложных системах дает эффект только тогда, когда эти расчеты делаются достаточно быстро и когда можно опробовать большое число различных вариантов, дающих определенную базу для последующего анализа. Такое требование массовости расчетов приводит к необходимости упрощений самой теории и замены ее точных вариантов приближенными, базирующимися на введении эмпирических параметров.

Полуэмпирические методы - методы расчета характеристик или свойств вещества с привлечением экспериментальных данных. По своей сути полуэмпирические методы аналогичны *неэмпирическим методам* решения уравнения Шрёдингера для многоатомных систем, однако для облегчения расчетов в полуэмпирические методы вводятся дополнительные упрощения. Как правило, эти упрощения связаны с валентным приближением, т. е. основаны на описании лишь валентных электронов, а также с пренебрежением определенными классами *молекулярных интегралов* в точных уравнениях того неэмпирического метода, в рамках которого проводится полуэмпирический расчет. Другие интегралы (или их линейные комбинации) заменяются эмпирическими параметрами, значения которых определяются из условия совпадения расчетных и экспериментальных характеристик для определенных опорных молекул.

3.10.2. Приближенные выражения для матричных элементов

Остановимся на этом вопросе подробнее. Рассмотрим отдельно *кулоновский и обменный* двухэлектронные интегралы в выражении для средней энергии H . Эти интегралы имеют вид:

$$\int \varphi_i^2(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \varphi_j^2(2) dV_1 dV_2, \quad \int \varphi_i(1) \varphi_j(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \varphi_i(2) \cdot \varphi_j(2) dV_1 dV_2. \quad (3.22)$$

В выражение для *кулоновского* интеграла входят квадраты волновых функций φ_i^2 и φ_j^2 , которые определяют плотности размазанных облаков электронов, находящихся на орбиталях с индексами i и j . Поскольку максимальная электронная плотность сосредоточена в основном в окрестности ядер и распределение ее в этой области с точностью до постоянных коэффициентов передается

квадратами атомных орбиталей, то, по-видимому, не сделаем слишком большой ошибки, если в выражении для распределения плотности заряда, соответствующего электронному облаку, оставим только члены, содержащие квадраты атомных волновых функций. Тогда интеграл

$$\int \varphi_i^2(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \varphi_j^2(2) dV_1 dV_2 = \int \left[\sum_k c_{ik} \cdot \chi_k(1) \right]^2 \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \left[\sum_l c_{jl} \cdot \chi_l(2) \right]^2 dV_1 dV_2 \quad (3.23)$$

приближенно может быть заменен интегралом

$$\begin{aligned} &\approx \int \left[\sum_k c_{ik}^2 \cdot \chi_k(1)^2 \right] \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \left[\sum_l c_{jl}^2 \cdot \chi_l(2)^2 \right] dV_1 dV_2 = \\ &= \sum_{kl} c_{ik}^2 \cdot c_{jl}^2 \cdot \int \chi_k(1)^2 \cdot \chi_l(2)^2 \cdot \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Другими словами, сохраняется только так называемые одно- и двухцентровые кулоновские двухэлектронные интегралы. Трехцентровые и четырехцентровые интегралы, содержащие под знаком интеграла произведение более чем двух различных АО, исчезают.

Физический смысл двухцентровых интегралов заключается в следующем. Каждый из них, имеющий вид

$$\int \chi_k(1)^2 \cdot \chi_l(2)^2 \cdot \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2,$$

передает энергию электростатического взаимодействия двух единичных зарядов, распределенных в пространстве с плотностями χ_k^2 и χ_l^2 . Ясно, что если в ряду молекул, содержащих данную структурную группировку, пользоваться стандартными значениями атомных орбиталей, то при неизменности геометрического строения этой группировки в этом ряду значения соответствующих интегралов, отвечающих атомам данной группировки, будут являться константами. Если расстояние между центрами атомных орбиталей k и l достаточно велико, то такие интегралы допускают оценку

$$\int \chi_k(1)^2 \cdot \chi_l(2)^2 \cdot \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \approx \frac{1}{r_{kl}}$$

Следовательно, значения их убывают с ростом расстояния между центрами орбиталей. В приближенных теориях можно, по-

этому сохранить такие интегралы только для ближайших атомов, в пределе атомов для одной связи.

Рассмотрим теперь *обменный* интеграл. Перепишем его в форме

$$\int \varphi_i(1)\varphi_j(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \varphi_i(2)\varphi_j(2) dV_1 dV_2 = \quad (3.25)$$

$$\int [\sum_k c_{ik} \cdot \chi_k(1)] [\sum_l c_{jl} \cdot \chi_l(1)] \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot [\sum_m c_{im} \cdot \chi_m(2)] [\sum_n c_{jn} \cdot \chi_n(2)] dV_1 dV_2$$

Оставляя в этом интеграле также только члены, содержащие квадраты волновых функций одного центра, получим:

$$\begin{aligned} & \int \varphi_i(1)\varphi_j(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \varphi_i(2)\varphi_j(2) dV_1 dV_2 = \\ & \approx \int [\sum_k c_{ik}^2 \cdot \chi_k^2(1)] \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot [\sum_l c_{jl}^2 \cdot \chi_l^2(2)] dV_1 dV_2 = \\ & = \int [\sum_k c_{ik}^2 \cdot c_{jk}^2 \cdot \chi_k^2(1)] \cdot [\sum_l c_{il}^2 \cdot c_{jl}^2 \cdot \chi_l^2(2)] \cdot \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (3.26)$$

т.е. возникают выражения, подобные рассмотренным ранее. Исчезают трех- и четырехцентровые интегралы.

Снова появляются сохраняющиеся значения интегралов для атомов, образующих неизменную группировку. Такие интегралы могут быть либо как кулоновские и резонансные, которые также обладают свойством локальности, раз и навсегда вычислены и протабулированы, либо определены из эксперимента с помощью решения так называемой обратной спектральной задачи и затем использованы для построения матричных элементов и, следовательно, расчетов электронных состояний в ряду молекул, содержащих данную аддитивную группировку.

Введенные выше приближенные выражения для кулоновского и обменного интегралов в двухэлектронной части соответствуют сохранению двухэлектронных кулоновских членов лишь в диагональных элементах матрицы Хартри-Фока. В самом деле, в этом случае соответствующие интегралы имеют вид

$$\int \chi_i^2(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \varphi_j^2(2) dV_1 dV_2 \approx \sum_k c_{jk}^2 \cdot \int \chi_i^2(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \chi_k^2(2) dV_1 dV_2, \quad (3.27)$$

(включая $k=l$), т.е. содержат лишь произведения квадратов АО.

Недиагональные же элементы матрицы F содержат в кулоновской части члены вида $\int \chi_k(1) \cdot \chi_l(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \varphi_m^2(2) dV_1 dV_2$ и не могут быть приведены к виду, содержащему произведения квадратов АО.

Обменные члены в диагональных элементах матрицы Хартри-Фока будут содержать выражения вида

$$\begin{aligned} & \int \chi_k(1) \cdot \varphi_j(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \chi_k(2) \varphi_j(2) dV_1 dV_2 \approx \\ & \approx c_{jk}^2 \cdot \int \chi_k^2(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \chi_k^2(2) dV_1 dV_2, \end{aligned} \quad (3.28)$$

если по-прежнему ограничиться лишь интегралами, содержащими лишь квадраты АО. Интегралы такого вида будут сохранять свое значение в ряду молекул, содержащих стандартные АО. Фактически обменные интегралы в диагональные элементы матрицы F можно не вводить, так как они будут иметь ту же форму, что и кулоновские двухэлектронные, и будут вычитаться из последних, просто уменьшая значения кулоновских членов.

В недиагональных хартри-фоковских элементах обменным членам будут соответствовать выражения

$$\begin{aligned} & \int \chi_k(1) \cdot \varphi_j(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \chi_m(2) \varphi_j(2) dV_1 dV_2 \approx \\ & \approx c_{jk} \cdot c_{jm} \cdot \int \chi_k^2(1) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot \chi_m^2(2) dV_1 dV_2, \end{aligned} \quad (3.29)$$

если сохранить лишь члены, содержащие квадраты АО.

Таким образом, выражение плотности электронного заряда суммой квадратов атомных орбиталей приводит к весьма существенному упрощению вида матричных элементов в самосогласованной задаче, что дает возможность проводить соответствующие расчеты для сложных молекул в реальном масштабе времени. Сходное приближение с небольшими вариациями в деталях лежит в основе всех наиболее распространенных методов расчета сложных систем.

При этом, как уже указывалось, производится упрощение вычислений остающихся интегралов, входящих в матричный элемент, и отбрасывание или оценка по приближенным формулам остальных интегралов, входящих в выражения для матричных элементов.

По этому пути и развиваются методы так называемых *полуэмпирических способов* расчета электронных оболочек многоатомных молекул.

Эти методы можно разделить на две группы: методы, в которых не делается предварительного разбиения всех электронов на подгруппы π - и σ -электронов, и методы, в которых предварительно вся задача об электронных уровнях энергии делится на задачи для σ -электронов и π -электронов. Поскольку сам факт введения π - и σ -электронов связан с симметрией волновой функции, то ясно, что π -электронное приближение может быть использовано с наибольшим эффектом для линейных и плоских молекул. Такое приближение во многих случаях с хорошей точностью может быть применено для молекул, содержащих отдельные участки, близкие к плоским или линейным.

Число разработанных к настоящему времени полуэмпирических квантово-химических методов довольно велико. Их описание и разбор не входит в нашу задачу. Многие из этих методов базируются на приближении *нулевого дифференциального перекрывания* (НДП), которое приводит к тому, что обращаются в нуль все интегралы, содержащие произведения АО χ_i и χ_j , относящиеся к разным атомам даже одной связи. Исключение составляют «кинетические» интегралы типа $\int \chi_i \hat{T} \chi_j dV$, которые в расчетной схеме сохраняются.

3.10.3. Достоинства и недостатки полуэмпирических теорий

Все полуэмпирические методы параметризуются, во-первых, с учетом расчета определенных свойств молекул, а, во-вторых, химических элементов, которые входят в эти молекулы.

Перечислим некоторые достоинства и недостатки полуэмпирических теорий:

- возможно проводить расчеты достаточно сложных и больших систем (для элементов, чьи параметры известны);

- с помощью разумного подбора параметров, определяемых на основании эксперимента, компенсировать ошибки самой теории, связанные с разнообразными допущениями, лежащими в ее основе;
- вычисление таких параметров, как уровни энергии, дипольные моменты, силовые постоянные связей и т.д. требуют, как показывает практика, введения несколько различных по своим численным значениям систем параметров;
- невозможно достоверно рассчитывать и предсказывать свойства систем, не существующих в природе.

Таким образом, для решения каждой такой задачи приходится подбирать заново систему параметров, которая и оказывается применимой как для молекул данного класса, так и для анализа того свойства, которое было положено в основу их коррекции. В этом заключается принципиальная слабость всех полуэмпирических методов, употребляемых в квантовой механике многоатомных молекул.

В последнее время приобретают распространение методы, которые можно было бы назвать гибридными. В этих методах часть интегралов, входящих в соответствующие матричные элементы такие, как одноэлектронные, двухэлектронные одноцентровые и некоторые другие, вычисляется точно, а остальные интегралы оцениваются и задаются в параметрической форме. Есть основание ожидать, что на этом пути удастся получить лучшие результаты и подобрать такую систему параметров, которая будет годиться для гораздо более широкого круга молекул и для описания различных их свойств.

Выше были рассмотрены принципы, лежащие в основе методов квантовых расчетов, которые получили название *полуэмпирических*. Если никаких упрощений в вычислениях матричных элементов не делать, а просто все строго математически вычислять, то получатся методы, называемые *ab-initio* (с самого начала). То, что в этих последних методах математически вся задача решается достаточно строго, порождает взгляд на эти методы как на точные и, в этом смысле, предпочтительные по сравнению с полуэмпирическими.

Действительно, методы *ab initio* явно не связаны с выбором тех или иных атомных параметров, что и обеспечивает им достаточно широкую область применения. Однако не следует забывать, что решаемая при этом задача (о движении электронов в поле неподвижных ядер) сама по себе является модельной. Никакие математические ухищрения ничего здесь поделать не могут. Непосредственное сравнение результатов расчета с теми или иными экспериментами всегда обнаруживает неустранимые расхождения. Чтобы приблизить результаты теоретических расчетов к экспериментальным данным, приспособлявая расчет, например, к решению геометрических проблем, прибегают к варьированию базисных функций, т.е., фактически, включают снова полуэмпирические элементы.

Поэтому методы *ab initio* и методы, традиционно относимые к полуэмпирическим, не являются взаимоисключающими, а дополняют друг друга. Выбор того или иного метода должен диктоваться решаемой задачей, и отдавать во всех случаях предпочтение только одному из возможных подходов нельзя.

Выбор эмпирических параметров основан на обобщении опыта неэмпирических расчетов, учете сложившихся представлений о строении молекул и феноменологических закономерностей. В частности, эти параметры необходимы для аппроксимации влияния внутренних электронов на валентные, для задания эффективных потенциалов, создаваемых электронами остова, и т.п. Использование экспериментальных данных для калибровки эмпирических параметров позволяет устранить ошибки, обусловленные упомянутыми выше упрощениями, однако лишь для тех классов молекул, представители которых служат опорными молекулами, и лишь для тех свойств, по которым параметры определялись.

Наиболее распространены полуэмпирические методы, основанные на представлениях о молекулярных орбиталях. В сочетании с *ЛКАО-приближением* это позволяет выразить гамильтониан молекулы через интегралы на атомных орбиталях c_a . При построении полуэмпирические методы в интегралах выделяют произведения орбиталей, зависящих от координат одного и того же электрона (дифференциальное перекрытие), и пренебрегают некоторыми классами интегралов.

Названия методов обычно даются по первым буквам, обозначающим выбранное приближение. Например, название ППДП/2 означает полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием; версия вторая. Аббревиатура МЧПДП/2 означает модифицированное частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием.

Например, если нулевыми считаются все интегралы, содержащие дифференциальное перекрывание $c_a c_b$ при $a \neq b$, получается так называемый метод полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП, в англ. транскрипции CNDO-complete neglect of differential overlap).

Применяют также частичное или модифицированное частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (соотв. ЧПДП или МЧПДП, в англ. транскрипции INDO- intermediate neglect of differential overlap и MINDO-modified INDO),

Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием – ПДДП, или neglect of diatomic differential overlap (NDDO), – модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием (МПДП, или modified neglect of diatomic overlap, MNDO). Как правило, каждый из полуэмпирических методов имеет несколько вариантов, которые принято указывать в названии метода цифрой или буквой после косой черты. Например, методы ППДП/2, МЧПДП/3, МПДП/2 параметризованы для расчетов равновесной конфигурации ядер молекулы в основном электронном состоянии, распределения заряда, потенциалов ионизации, энтальпий образования химических соединений, метод ЧПДП используется для расчета спиновых плотностей.

Для расчета энергий электронного возбуждения применяют спектроскопическую параметризацию (метод ППДП/С). Распространено также использование в названиях полуэмпирические методы соответствующих программ для ЭВМ. Напр., один из расширенных вариантов метода МПДП называют Остинской моделью, как и соответствующую программу (Austin model, АМ). Известна также его модификация – метод РМЗ.

Имеется несколько сотен различных вариантов полуэмпирические методы, в частности разработаны полуэмпирические методы, аналогичные *конфигурационного взаимодействия методу*. При внешней схожести разных вариантов полуэмпирические мето-

ды каждый из них можно применять для расчета лишь тех свойств, по которым проведена калибровка эмпирических параметров.

В наиболее простых полуэмпирических расчетах каждая молекулярная орбиталь для валентных электронов определяется как решение одноэлектронного уравнения Шрёдингера с оператором Гамильтона, содержащим модельный потенциал (псевдопотенциал) для электрона, находящегося в поле ядер и усредненном поле всех остальных электронов системы. Такой потенциал задают непосредственно с помощью элементарных функций или основанных на них интегральных операторов. В сочетании с ЛКАО-приближением подобный подход позволяет для многих систем ограничиться анализом π -электронов (*Хюккеля метод*), для координационных соединений – пользоваться расчетными методами *поля лигандов теории* и *кристаллического поля теории* и т.п. При изучении макромолекул, например, белков, или кристаллических образований нередко пользуются полуэмпирические методы, в которых электронное строение не анализируется, а определяется непосредственно *поверхность потенциальной энергии*. Энергию системы приближенно считают суммой парных потенциалов взаимодействия атомов, например, потенциалов Морса (Морзе) или Леннарда-Джонса. Такие полуэмпирические методы позволяют проводить расчет равновесной геометрии, конформационных эффектов, энергии изомеризации и т.п. Нередко парные потенциалы дополняют определенными для отдельных фрагментов молекулы многочастичными поправками. Полуэмпирические методы такого типа, как правило, относят к *молекулярной механике*.

В более широком смысле к полуэмпирическим относятся любые методы, в которых определенные решением обратных задач параметры системы используются для предсказаний новых экспериментальных данных, построения *корреляционных соотношений*. В этом смысле полуэмпирические методы являются методами оценки *реакционной способности*, эффективных зарядов на атомах и т. п. Сочетание полуэмпирического расчета электронного строения с корреляционными соотношениями позволяет оценивать биологическую активность различных веществ, скорости химических реакций, параметры технологических процессов. К полуэмпирическим методам относятся и некоторые аддитивные схемы, например, при-

меняемые в термодинамике методы оценки энергии образования как суммы вкладов отдельных фрагментов молекулы.

Интенсивное развитие полуэмпирических и неэмпирических методов делает их важными средствами современных исследований механизмов химических превращений, *динамики элементарного акта* реакции, моделирования биохимических и технологических процессов. При правильном использовании (с учетом принципов построения и способов калибровки параметров) полуэмпирические методы позволяют получить надежную информацию о строении и свойствах молекул, их превращениях.

РАЗДЕЛ 4

ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ И ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Преимущества *ab initio* метода псевдопотенциала обусловлены зависимостью многих физических свойств от полной энергии. Если в моделировании применяется один теоретический аппарат для определения *всех* физических свойств, связанных с полной энергией, то в эксперименте для измерения каждого физической величины применяется своя экспериментальная методика. Это обуславливает громадное преимущество моделирования. Сравнивая компьютерное моделирование с дорогими экспериментальными установками, можно сделать вывод, что это преимущество со временем будет только расти. Таким образом, настало время серьезно оценить возможность использования моделирования для широкого ряда научных дисциплин, пусть даже и не связываемых ранее с квантовой физикой.

Вычисления по методу псевдопотенциала требуют больших временных затрат, даже для систем с малым числом атомов в ячейке. С увеличением числа атомов время вычисления увеличивается как n^4 (n - полное число элементов по которым раскладывается искомое решение). Таким образом, для больших систем, содержащих сотни атомов в ячейке, необходимо использовать более эффективные численные алгоритмы.

Среди методов с использованием псевдопотенциала два новых алгоритма совершили революцию в вычислениях *ab initio*, увеличив более чем на порядок число атомов, доступное для моделирования.

1. Метод молекулярной динамики, разработанный Car и Parrinello (1985), изменил обычный подход к квантовомеханическим вычислениям – в рамках этого метода написаны уравнения движения для собственных функций модельного гамильтониана. При вычислениях общей энергии; вместо нахождения самосогласованного решения дискретных уравнения в частных производных с помощью матриц, Car и Parrinello минимизировали одну функцию, используя алгоритм модельного демпфирования, когда гашение применяется к движению коэффициентов c_{in} . С помощью этой

процедуры энергию системы опускают к значению, отвечающему минимуму функционала Кона-Шэма (рис.). Метод Car-Parrinello используется для моделирования систем, содержащих более сотни атомов в элементарной ячейке. Однако при попытке моделирования большего числа атомов иногда также возникают серьезные трудности.

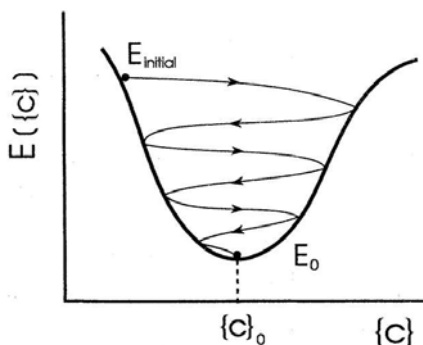


Рис. 4.1. Схематическое изображение гашения коэффициентов $\{c\}$, снижение функционала Кона-Шэма $E(\{c\})$ к его основному значению E_0

2. Второй разработанный метод сопряженных градиентов преодолевает эти трудности. В методе сопряженных градиентов проводится прямой, полностью самосогласованный (2-го порядка) поиск минимума энергии системы.

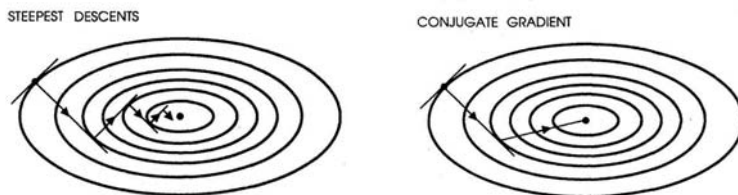


Рис. 4.2. Схема двух методов минимизации анизотропного гармонического потенциала. Слева: метод скорейшего спуска требует большего числа шагов. Справа: метод сопряжённых градиентов привёл к минимуму за два шага

Этим методом возможно проводить вычисления для систем из сотен и тысяч атомов.

Методы молекулярной динамики и сопряженных градиентов сделали возможным вычисление по методу псевдопотенциала для большого числа атомов, чем это было доступно ранее при использовании обычной техники диагонализации матриц. Они также впервые сделали доступным квантовомеханическое моделирование систем при ненулевых температурах. Помимо временного выигрыша при моделировании сложных систем, эти новые вычислительные методы имеют еще одно преимущество. Увеличив эффективность вычислений по методу псевдопотенциала, они расширили область применения этого приближения, впервые сделав возможным моделирование атомов благородных и переходных металлов, а также элементов 2-го периода, например, кислорода. До недавнего времени считалось, что системы с этими атомами не поддаются моделированию по методу псевдопотенциала. Последние работы показали, что вычисления могут проводиться для систем, содержащих такие атомы, при использовании, в том числе, базиса плоских волн. С повышением эффективности методов стали доступны исследования большого класса физико-химических процессов, недоступных ранее. Однако алгоритмы не являются основной целью данного пособия.

4.1. Исходный гамильтониан для периодических систем

Исходной абстрактной системе твердого тела с точки зрения квантовой механики соответствует многочастичный нерелятивистский гамильтониан, аналогичный по структуре конечным объектам (молекулам, нанокластерам и т.д.). Пусть система содержит Q_e электронов и Q_N положительно заряженных ядер

$$\hat{H} = T_N(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}). \quad (4.1)$$

Здесь под составляющими гамильтониана подразумеваем следующие выражения:

Операторы кинетической энергии ядер и кинетической энергии всех электронов	$T_N(\mathbf{R}) = -\hbar^2 \sum_{i=1}^{Q_N} \frac{\nabla_i^2}{2M_i}$ $T_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{Q_e} \nabla_j^2$ (4.2)
Потенциальная энергия взаимодействия ядер	$V_{NN}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Q_N} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{Q_N} \frac{Z_i Z_k e^2}{ \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k }$ (4.3)
Потенциальная энергия взаимодействия всех электронов	$V_{ee}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Q_e} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{Q_e} \frac{e^2}{ \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k }$ (4.4)
Потенциальная энергия взаимодействия ядер и всех электронов	$V_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^{Q_N} \sum_{k=1}^{Q_e} \frac{Z_i e^2}{ \mathbf{R}_i - \mathbf{r}_k }$ (4.5)
Совокупность координат ядер системы	$\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{Q_N}\}$
Совокупность координат электронов системы	$\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{Q_e}\}$

При записи оператора делаются следующие допущения.

- Пренебрежение взаимодействием орбитальных и собственных моментов электрона (спин-орбитальное взаимодействие). Приближение второго порядка малости по v/c , линейно по оператору спина.

- Пренебрежение взаимодействием собственных моментов электронов (спин-спиновое взаимодействие). Приближение второго порядка малости по v/c , квадратично по оператору спина.

- Пренебрежение магнитным моментом ядра. Характерные магнитные моменты ядер порядка ядерного магнетона Бора. Отношение магнетона Бора к ядерному магнетону Бора равно отношению масс протона и электрона. Точность такого пренебрежения порядка 10^{-3} .

Гамильтониан коммутирует с оператором спина, поэтому мы опускаем спиновую зависимость волновой функции, помня, что она потом войдет как множитель к пространственной части.

Это уравнение подвергается дальнейшему упрощению, называемому приближением Борна-Оппенгеймера. Основанием к этому является тот факт, что ядро много тяжелее электрона, поэтому вклад в кинетическую энергию в среднем от ядер будет много меньше электронного вклада. Это позволяет отбросить член $T_N(\mathbf{R})$ и получить уравнение для волновой функции электронов, в которое координаты ядер \mathbf{R} входят как параметры.

$$\hat{H}_e = T_e(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \quad (4.6)$$

Точность этого приближения составляет величину отношения массы электрона к массе ядра $< 10^{-3}$. Известными случаями неприменимости данного приближения являются взаимодействие быстрых ионов с твердым телом, фотодиссоциация и другие процессы, в которых важную роль играют возбужденные состояния. Для того чтобы учесть возможные корреляции электронного и ионного движения, необходимо использовать теории, где учтена зависимость от времени.

Это уравнение все еще сложно решать, поэтому уравнение Шредингера с электронным гамильтонианом (4.6) является исходным для многих последующих приближений, в том числе и теории функционала плотности.

4.2. Электронная плотность вместо волновой функции

Можно ли получить свойства основного состояния молекулярной или наносистемы, явно не создавая очень сложной ВФ? В 1964, Hohenberg и Kohn продемонстрировали удивительный ответ – *Да*. Причина этого имеет фундаментальное значение – то, что электронная плотность, для любой молекулярной системы, является функцией только трех пространственных координат (для данного набора ядерных положений)! Как известно:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)|^2 d\sigma_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (4.7)$$

Интегрирование, вероятностного распределения, определенного ВФ и умноженного на число электронов в системе, проводится в выражении (4.7) по декартовым и спиновым координатам всех

электронов, кроме декартовых электрона 1. Интеграл плотности по всему пространству приравнивается к числу электронов N . Вводятся две теоремы Хохенбурга-Кона, которые обманчиво просты:

Теорема 1: Внешний потенциал, V_{en} определяется электронной плотностью (с точностью аддитивной постоянной). Так как $\rho(\mathbf{r}_1)$ определяет число электронов N , то плотность также определяет основное состояние ВФ и все другие электронные свойства системы.

Доказательство: Доказывается методом от противного. Предположим, что существуют два различных внешних потенциала $V = V_{en} + V_{nn}$ и $V' = V'_{en} + V'_{nn}$, которые оба дают одно и то же значение электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_1)$. Тогда есть два гамильтониана, H и H' с той же самой плотностью основного состояния и различным Ψ и Ψ' . Теперь используем вариационный принцип, беря Ψ' как пробную функцию для гамильтониана H , получим:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi^* | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi^* | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi^* | H - H' | \Psi' \rangle = \\ &= E'_0 + \langle \Psi^* | V - V' | \Psi' \rangle. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Кроме того, можно взять Ψ как пробную функцию для гамильтониана H' , получим:

$$\begin{aligned} E'_0 &= \langle \Psi^* | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi^* | H | \Psi \rangle + \langle \Psi^* | H' - H | \Psi \rangle = \\ &= E_0 + \langle \Psi^* | V' - V | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Теперь видно, что разности внешних потенциалах отличается только по знаку, потому что мы предполагали, что электронная плотность одинаковая. При сложении этих двух уравнений, получаем противоречие:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (4.10)$$

Таким образом, существует единственное соотношение между внешним потенциалом V и плотностью основного состояния. Подразумевается, что все энергии, включая полную энергию, являются функционалом электронной плотности, т.е. $E = E[\rho]$. Плотность определяет гамильтониан, и таким образом, ВФ.

Что такое функционал?

Дадим интуитивное определение, сравнивая ситуацию с более знакомым понятием *функции*. Функция $f: \{R\} \leftrightarrow \{R\}$ – это соотношение между одним числом набора $\{R\}$ (например, множеством вещественных чисел) и другим числом. Обозначим это соотношение $y = f(x)$, и предположим, что к каждому значению x переписывается только одно значение y . С другой стороны, *функционал* – отображение между рядом функций и числом; $F: \{f(x)\} \rightarrow \{R\}$, и мы обозначаем это $F[f(x)] = y$. Простой пример – кратный оператор интегрирования: $F[g] = \int_a^b g(x)dx$. Спецификация интегрируемой функции $g(x)$ и элементом набора, определенного в терминах констант a и b .

Теорема 2: Вариационный принцип

Предположим, что у нас есть пробная плотность ρ' . Тогда эта плотность определяет свою собственную ВФ Ψ' , и математическое ожидание истинного гамильтониана удовлетворяет вариационному принципу:

$$\begin{aligned} \langle \Psi'^* | H | \Psi' \rangle &= T[\rho] + V_{ee} + \int \rho(\vec{r}) \cdot V(\vec{r}) d\vec{r} = \\ &= E(\rho') \geq E(\rho_0) = \langle \Psi_0^* | H | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Таким образом, правильная плотность та, которой соответствует минимальной энергии. Действительно ли это для любой системы, для которой мы можем явно выписать энергетический оператор? Ниже приведен такой пример.

4.3. Модель Томаса-Ферми-Дирака

Однородный электронный газ содержит $N = Z$ электронов в объеме, который является однородной положительной пластиной, так что вся система электрически нейтральна. Для этой системы Томас и Ферми вычисляли кинетическую энергию, и Дирак вычислял обменную энергию корреляции (последнее слагаемое):

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + C_X \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.12)$$

Значение константы C_F и C_X порядка единицы. Эта модель воспроизводит правило Маделунга (Madelung) для орбитальной энергии электронов в атомах, но не точна, поскольку в случае молекул не создает связь. Однако для электронного газа кулоновская корреляция также может быть вычислена (численно – Ceperly и Alder) и эта поправка включается во многие современные операторы.

4.4. Уравнение Кона-Шэма (Kohn-Sham – KS)

Одна из главных проблем теории Томаса-Ферми-Дирака то, что оператор кинетической энергии не соответствует более реальной неоднородной электронной плотности в атомах, молекулах и наносистемах. Метод KS полагается на введение фиктивной системы невзаимодействующих электронов, которые создают такую же электронную плотность как исходная система. Эти электроны должны двигаться в сложном потенциале, который принимает во внимание фактические формы электронной корреляции и разности между оператором кинетической энергии системы отсчета и реально моделируемой системой.

Фиктивная система невзаимодействующих частиц имеет строгое решение в терминах одноэлектронных волновых функций или молекулярных орбиталей. Их называют орбиталями Кона-Шэма. Таким образом, можно выразить кинетическую энергию для фиктивной системы как сумму математических ожиданий Лапласиана каждого «электрона»

$$T_S[\rho_S] = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \langle \chi_j | \nabla_j^2 | \chi_j \rangle \quad (4.13)$$

при условии, что плотность реальной системы

$$\rho = \rho_S = \sum_{j=1}^N \sum_{\sigma} |\chi_j(\vec{r}, \sigma)|^2.$$

Тогда энергетический оператор реальной системы может быть записан как:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + V_{nn} + E_{xc}[\rho], \quad (4.14)$$

где все неизвестные части собраны в энергию обменных корреляций

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + E_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (4.15)$$

Это выражение для энергии обменной корреляции включает погрешности в кинетическую энергию, корреляционные эффекты, а также поправки на самовоздействие электрона, который был включен в классический кулоновский интеграл J .

Далее используется вариационный принцип, в рамках которого непосредственно корректируются KS орбитали. Практически, это делается так же как в методе HF. Используется расширение базиса, чтобы KS орбитали стали более представительными. Таким образом, подобные вычислительные процедуры необходимы и для DFT, и для теории HF. В рамках вычислительных пакетов часто представлены оба метода.

Запишем весь энергетический оператор в терминах орбиталей KS:

$$\begin{aligned} E[\rho] = & -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \langle \chi_j | \nabla_j^2 | \chi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \iint \langle \chi_j \chi_i | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j \chi_i \rangle + E_{xc}[\rho] - \\ & - \sum_{a=1}^M \sum_{j=1}^N Z_a \langle \chi_j | \frac{1}{r_{a1}} | \chi_j \rangle + \sum_{a=1}^M \sum_{b=1}^M \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Чтобы плотности обеих систем были эквивалентны, необходимо приравнять функциональную производную от этого выражения к нулю, что дает уравнение, которому должны удовлетворять KS орбитали:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a}{r_{aj}} + V_{KS}(x_j) \right\} \chi_j = \varepsilon_j \chi_j, \quad (4.17)$$

где эффективный потенциал KS содержит классическое электростатическое взаимодействие, потенциал обменных корреляций и электронное притяжение ядра. В этом потенциале перемещаются невзаимодействующие частицы:

$$V_{KS}(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1). \quad (4.18)$$

Отметим, что уравнение (4.17) по математической форме идентично выражению, которому должны удовлетворять орбитали в уравнении ХФ. Таким образом, для их решения используются одни и те же методы. Так как неизвестная плотность входит в определение потенциала KS, уравнения для ее нахождения – это уравнения на псевдосообственные значения и должны быть решены методом самосогласования SCF.

Принципиальное различие HF и DFT содержится в форме потенциала. У каждого из них есть обычный кулоновский член отталкивания и слагаемое обменных корреляций. В случае ХФ обменные корреляции известны и точны в рамках модели, в то время член кулоновских корреляции отсутствует. В случае DFT потенциал V_{xc} включает *неизвестные* функциональные формы для кулоновской и обменной корреляций, а также поправки к кинетической энергии.

Почему это полезно? Может показаться, что не получено ничего реального, поскольку заранее форма слагаемых, включающих все эффекты корреляций, неизвестна. Но, этот шаг действительно представляется фундаментальным продвижением, поскольку существует форма V_{xc} , соответствующая точному решению для однородного электронного газа.

4.5. Аппроксимация оператора обменных корреляций

Самая простая аппроксимация соответствует предположению, что в каждой точке пространства можно использовать выражение, соответствующее однородному электронному газу, но разрешая плотности изменяться от точки к точке. Это приближение называют локальной аппроксимацией плотности (LDA). В явном виде запишем:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[\rho] &= \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \\ \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) &= \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})), \end{aligned} \quad (4.19)$$

где $\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}$ – обменная энергия Дирака/Слэтера

электронного газа. Кулоновская часть корреляции получена из интерполяций данных расчетов Монте-Карло (Ceperly, Alder). В настоящее время используется аппроксимация LDA, выполненная в более точном приближении SWVN (Wilk, Vosko, Nussair; Perdew, Wang), которое подразумевает добавку Слэтеровской обменной и кулоновской корреляций.

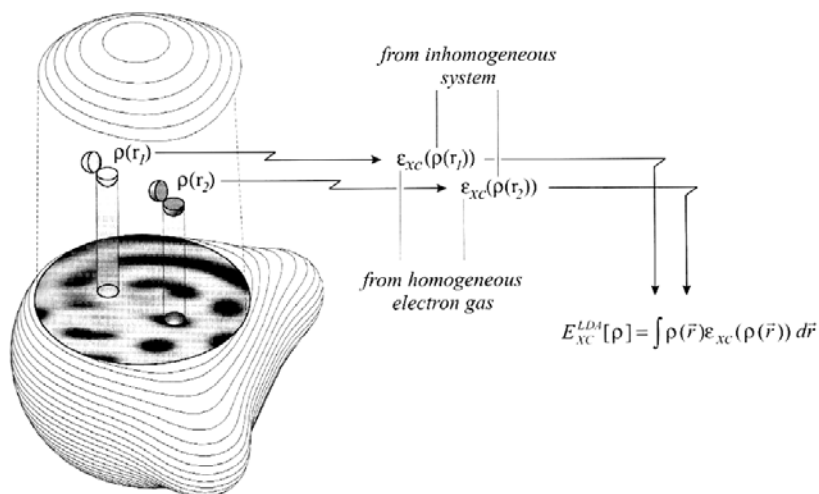


Рис.4.3. Схема приближения LDA (Koch, Holthausen)

Результаты расчетов в приближении LDA не дают достаточную точность для приложений. Необходимо включать условия, которые явно принимают во внимание пространственную вариацию плотности. Это удастся преодолеть в рамках приближения обобщенного градиента (GGA – аппроксимации обобщенного градиента). Это приближение дает теории DFT хорошую точность. Аппроксимации проводятся отдельно для обменного и кулоновского взаимодействий. Выражения для кулоновской части весьма сложны и для краткости изложения опущены. Наиболее часто используются аппроксимации: *LYP* (Lee, Parr, Yang), *PW91* (Perdew, Wang), *P86* (Perdew).

Функционалы кулоновских корреляций часто могут быть комбинироваться с операторами обменных корреляции. Общая форма имеет вид

$$E_x^{CGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad s_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}. \quad (4.20)$$

Для операторов обменных корреляций используют два вида функционалов:

- Becke: $F^B = \frac{\beta s_{\sigma}}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1}(s_{\sigma})}; \quad (4.21)$

- Perdew: $F^{86} = \left(1 + 1.296x^2 + 14x^4 + 0.2x^6\right)^{1/15}; \quad (4.22)$

- $x = \frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}}.$

Параметр β форме Беке является подгоночным параметром к электронной плотности большого числа атомов, в то время как у формы Perdew нет никаких эмпирических параметров. Типичные комбинации, которые часто используют вместе, дают формы известные в литературе как: *BPW91* (Becke, Perdew, Wang), *BLYP* (Becke, Lee, Parr, Yang). В математическом смысле все эти функционалы являются локальными операторами, но развитые приближения выходят за рамки LDA.

4.6. Гибридные функционалы

Расчеты показывают, что в методе ХФ присутствует систематическая ошибка. В данном методе не учитывается кулоновская корреляция, что приводит к более высоким значениям энергии системы и уменьшению равновесных межатомных расстояний по сравнению с экспериментальными данными, поскольку зарядам разрешается подобраться ближе друг другу.

В DFT методе, с другой стороны, систематические ошибки имеют противоположную тенденцию. Таким образом, комбинация обменного ХФ взаимодействия и функционального обмена должна значительно улучшить положение вещей. Главный пример такой комбинации – функционалы типа B3LYP. Результаты расчетов ока-

зываются действительно хорошими со среднеквадратичной погрешностью приблизительно 0.1эВ на большом множестве элементарных известных молекул. У этого оператора есть форма:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSD} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_c^{B88} + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{LSD}. \quad (4.23)$$

Параметры a , b , c управляют учетом соотношения ХФ обменных взаимодействий и кулоновских корреляций из различных форм, и они определены эмпирически (удовлетворяя набору данных). Рабочие характеристики рассмотренных методов представлены на рис.4.4.

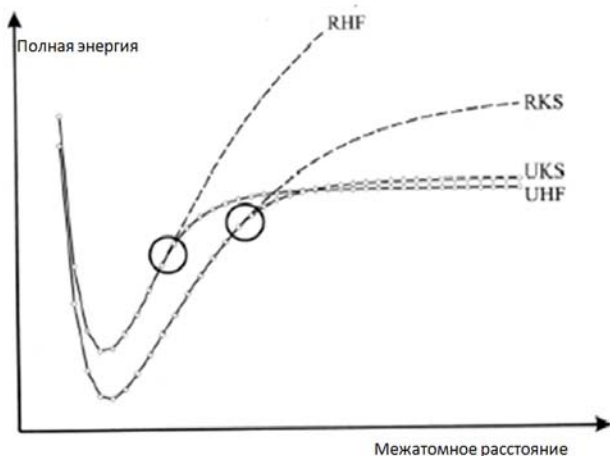


Рис. 4.4 Зависимость полной энергии системы молекулы H_2 от межатомного расстояния для различных методов ab-initio: ограниченный и неограниченный методы Хартри-Фока (RHF, UHF) и Кона-Шама (RKS, UKS)

РАЗДЕЛ 5

РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ И НЕПЕРИОДИЧЕСКИХ СИСТЕМ

5.1. Обзор приближений

Предсказание электронной и геометрической структуры твердого тела требует квантовомеханического вычисления полной энергии системы и последующей ее минимизации. Из-за того, что масса электрона много меньше массы ядра, электроны всегда успевают следовать за движением ядер. Следовательно, применим адиабатический подход, предполагающий разделение координат электронов и ядер в общей волновой функции, т. н. приближение Борна-Оппенгеймера. Такой адиабатический принцип сводит задачу многих тел к задаче поведения электронов в поле фиксированного положения ядер.

Однако даже при таком допущении задача остается чрезвычайно трудной. Будет показано, что дальнейшие упрощения позволят проводить вычисления эффективно и точно. Это *теория функционала плотности* (DFT) для модели e - e взаимодействия, *теория псевдопотенциала* (TPP) для учета e - i взаимодействия, *сверхъядечки* для систем с аperiodической геометрией, и метод *итерационной минимизации* для релаксации координат.

Рассмотрим основные концепции упрощений.

DFT позволяет, в принципе, перевести задачу взаимодействия электронного газа (в поле ядер) в задачу одной частицы, движущейся в эффективном нелокальном потенциале. Несмотря на то, что точный вид его неизвестен, успешно применяются локальные приближения. На сегодняшний день нет строгого доказательства их применимости. Интерес к DFT за последнее время возрос благодаря теоретикам, проводившим вычисления с использованием таких потенциалов; оказалось, что предсказания свойств основного состояния достаточно точны, за редким исключением. Таким образом, принятие локальных приближений в DFT произошло *a posteriori*, после множества удачных исследований различных систем. В целом, ошибка составляет несколько процентов при вычислении

полной энергии, и десятые доли ангстрема при расчете геометрии. Однако ошибка в нахождении энергии связи может достигать 10%.

TRP позволяет заменить сильный электрон-ионный потенциал много более слабым – псевдопотенциалом – описывающим все особенности электрона при движении в твердом теле, включая релятивистские эффекты. Таким образом, исходное твердое тело заменяется псевдоэлектронами и ионными остовами. Эти псевдоэлектроны на большом расстоянии от ядер взаимодействуют как обычные электроны, но имеют много более слабый потенциал вблизи ядра. Этот факт оказывается решающим, т. к. он облегчает решение уравнения Шредингера, разрешая разложение волновой функции по относительно небольшому набору плоских волн. Использование плоских волн как базисных функций упрощает вычисление свойств асимметричных систем.

Приближение сверхъядейки позволяет оперировать с аperiодическими конфигурациями атомов в рамках теоремы Блоха. Сначала строится большая элементарная ячейка, содержащая нужную конфигурацию, затем она повторяется периодически в пространстве. Исследуя свойства систем из все больших и больших ячеек, можно оценить проявления искусственной периодичности и периодически отбрасывать ее.

Наконец, новые методы итерационной диагонализации (Car и Parrinello, 1985; Payne *и др.*, 1986; Williams и Soler, 1987; Gillan, 1989; Stich *и др.*, 1989; Teter *и др.*, 1989) могут применяться для минимизации функционала полной энергии. Они намного эффективнее, чем методы обычной диагонализации. Эти новые методы сделали возможным точное вычисление ионных сил и общей энергии и существенно подняли уровень метода полной энергии.

5.2. Электрон-электронное взаимодействие

Наиболее сложной задачей в квантовомеханическом моделировании является учет электрон-электронного взаимодействия. Электроны отталкиваются друг от друга по закону Кулона. Кулоновская энергия может быть меньше, если электроны находятся далеко друг от друга, однако это приводит к увеличению кинетической энергии. Влияние электрон-электронного взаимодействия обсуждается ниже.

5.2.1. Обмен и корреляция

Волновая функция системы должна быть антисимметричной, т. к. электроны являются фермионами. Это приводит к пространственному разделению электронов с одним спином и понижает кулоновскую энергию электронной системы. Понижение энергии системы, обусловленное антисимметрией волновой функции, называется обменной энергией. Необходимо учитывать обменную энергию при вычислениях, что и сделано, например, в методе Хартри-Фока.

Кулоновская энергия системы может быть понижена еще больше, если пространственно разделить электроны, имеющие разный спин. В таком случае кулоновская энергия уменьшается за счет увеличения кинетической энергии. Разница между точным значением энергии и значением, полученным по методу Хартри-Фока, носит название *энергии корреляции*. Особенно сложно вычислять корреляционную энергию для сложных систем, хотя некоторые обещающие шаги в этом направлении были сделаны, с применением метода Монте-Карло при моделировании динамики электронного газа. На сегодня эти методы неприемлемы для систем любой степени сложности, и необходимы другие методы для учета электрон-электронного взаимодействия.

5.2.2. Теория функционала плотности

DFT дала надежды на простой метод описания эффектов обмена и корреляции в электронном газе. Было показано, что полная энергия с учетом корреляции и обмена (даже при наличии внешнего поля) является функционалом электронной плотности. Минимальное значение функционала есть энергия основного состояния. Было показано, как формально возможно свести многоэлектронную задачу к эквивалентной системе самосогласованных одноэлектронных уравнений (см. раздел 4).

Функционал энергии Кона-Шэма для набора дважды занятых электронных состояний может быть написан в виде:

$$E[[\psi_i]] = 2 \sum_i \int \psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i d\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ion}(\{\mathbf{R}_i\}), \quad (5.1)$$

где E_{ion} есть кулоновская энергия взаимодействия конфигурации ядер (ионов) $\{\mathbf{R}_i\}$, V_{ion} – статический потенциал электрон-ионного взаимодействия, $\rho(\mathbf{r})$ электронная плотность, определяемая как

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (5.2)$$

и $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ – обменно-корреляционный функционал.

Лишь минимальное значение этого функционала имеет физический смысл. Оно есть значение энергии основного состояния системы при фиксированной конфигурации ядер $\{\mathbf{R}_i\}$.

Необходимо определить набор функций ψ_i , минимизирующих функционал. Они определяются самосогласованным решением системы уравнений Кона-Шэма:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (5.3)$$

где ψ_i – волновая функция i -го электрона, ε_i – собственное значение, а V_H – потенциал Хартри для электронов, определяемый как

$$V_H = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (5.4)$$

Уравнения Кона-Шэма отражают сведение системы взаимодействующих электронов к системе невзаимодействующих, движущихся в эффективном потенциале остальных электронов. Если бы обменно-корреляционный функционал был известен в явном виде, то был бы известен обменно-корреляционный потенциал, точно описывающий эффекты обмена и корреляции.

Обменно-корреляционный потенциал, V_{XC} , формально задается функциональной производной

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (5.5)$$

Уравнения Кона-Шэма решаются самосогласованно, так что занятые электронные состояния образуют электронную плотность, которая подставляется в электронный потенциал для составления системы уравнений. Сумма собственных значений ε_i не отвечает общей энергии, поскольку электрон-электронное взаимодействие учитывается дважды: в потенциале Хартри и в обменно-корреляционном потенциале. Собственные значения ε_i являются не энергиями электрона в i -ом состоянии, а скорее производными от полной энергии по отношению к числу электронов в этих состояниях. Тем не менее, максимальное из собственных значений близко к энергии ионизации системы.

Уравнения Кона-Шэма есть уравнения на собственные значения, и выражение в квадратных скобках в (5.3) выглядит как Гамильтониан. Основными задачами при вычислении являются решение задачи на собственные значения, а также аппроксимация выражения для обменно-корреляционной энергии.

5.3. Периодические сверхъядейки для моделирования неперiodических систем

В предыдущем разделе было показано, что можно свести задачу многих тел к одночастичной задаче. Однако остается проблема поведения огромного числа невзаимодействующих электронов в поле большого числа ядер (ионов). Необходимо преодолеть две трудности: волновая функция должна считаться для каждого электрона в системе, и, как только волновая функция простирается за границы твердого тела, возникает необходимость бесконечного базиса для ее разложения. Обе проблемы преодолеваются при оперировании периодическими структурами и применении теоремы Блоха к волновым функциям.

5.3.1. Теорема Блоха

Теорема Блоха гласит, что в периодических структурах волновая функция может быть записана в виде:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \cdot f_i(\mathbf{r}), \quad (5.6)$$

Функция $f_i(\mathbf{r})$ с периодом решетки может быть разложена по базису из плоских волн, волновые векторы которых образуют векторы обратной решетки кристалла

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}], \quad (5.7)$$

где вектора обратной решетки \mathbf{G} находятся из условия $\mathbf{G} \cdot \mathbf{l} = 2\pi m$ для всех \mathbf{l} , где \mathbf{l} есть вектор прямой решетки, а m – целое число. Следовательно, волновую функцию можно записать как сумму плоских волн

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (5.8)$$

5.3.2. Выбор точек обратного пространства

Не все точки обратного пространства (k -пространства) могут определять волновую функцию, так как требуется выполнение граничных условий. Плотность допустимых точек пропорциональна объему кристалла. Бесконечное множество электронов соответствует бесконечно большому числу k -точек, и лишь конечное число состояний занято в каждой из них. Теорема Блоха сводит проблему вычисления бесконечного числа электронных волновых функций к проблеме вычисления конечного числа волновых функций в бесконечном наборе k -точек. Занятые состояния в каждой k -точке соответствуют потенциалу электрона в твердом теле, так что, в принципе, для его расчета понадобится бесконечное число вычислений. Однако, волновые функции для близких k -точек будут практически тождественными. Следовательно, возможно выразить электронные волновые функции для некой области обратного пространства через волновые функции лишь ограниченного числа точек. Тогда для вычисления полной энергии необходимо вычислить лишь конечное число волновых функций.

Были разработаны довольно точные методы для приближения электронного потенциала и оценки вклада в общую энергию заполненных зон вычислением электронных состояний в специальном наборе k -точек в зоне Бриллюэна. Используя их, можно получить точное приближение электронного потенциала и полной энергии изолятора и полупроводника вычислением электронных состояний в малом наборе k -точек. Для металлов это сделать слож-

нее, так как необходим плотный набор k -точек для точного описания поверхности Ферми.

Величина ошибки при таком приближении всегда может быть уменьшена использованием более плотного набора точек. В пределе ошибка стремится к нулю при увеличении числа точек. Таким образом, доступная точность определяется быстродействием компьютера.

5.3.3. Базис плоских волн

Теорема Блоха утверждает, что электронная волновая функция может быть разложена по дискретному базису из плоских волн. В принципе, для этого понадобится бесконечный набор базисных функций. Однако коэффициенты $c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ для волн с малой ки-

нетической энергией $\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ обычно более важны, чем для волн с большей энергией. Следовательно, базис плоских волн может быть ограничен путем выбора некой предельной энергии. Введение предельной энергии позволяет сделать конечным базисный набор.

Однако, такое усечение базиса по энергии приведет к ошибкам в вычислении полной энергии. Можно уменьшить ошибку, увеличив значение предельной энергии. В принципе, предельную энергию необходимо увеличивать, пока не сойдется значение полной энергии, однако будет показано, что возможны вычисления и при более низкой предельной энергии.

Одной из трудностей, связанных с использованием базиса из плоских волн является то, что число базисных векторов меняется скачком при изменениях предельной энергии. В целом, эта разрывность будет проявляться для разных предельных энергий для разных k -точек в базисе. (Более того, даже для фиксированной предельной энергии изменение формы или размера элементарной ячейки также нарушит плосковолновый базис.) Решением является использование более плотного набора k -точек, чтобы уменьшить вклад от каждого конкретного состояния. Однако проблема остается даже при выборе плотного набора k -точек.

5.3.4. Представление уравнений Кона-Шэма в базисе плоских волн

При использовании плоских волн для представления волновых функций, уравнения Кона-Шэма принимают особо простую форму. Подстановка (3.9) в (3.3) и интегрирование по \mathbf{r} приводит к секулярному уравнению

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \cdot \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] \cdot c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \quad (5.9)$$

$$= \varepsilon_i \cdot c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}.$$

В такой записи кинетическая энергия находится на диагонали, и различные потенциалы описаны посредством своих Фурье образов. Решение (5.9) получается диагонализацией гамильтониана, чьи матричные элементы $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$ задает выражение в скобках. Размер матрицы определяется выбором предельной энергии $(\hbar^2/2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}_c|^2$, и будет огромным для систем, содержащих как валентные, так и окооядерные электроны. Это серьезная трудность, но она преодолима с использованием псевдопотенциалов.

5.3.5. Непериодические системы

Теорема Блоха не может быть применена ни к системам с дефектом, ни в направлении, перпендикулярном поверхности кристалла. Для расчета дефекта может понадобиться непрерывный спектр плоских волн, и хотя базис для вычисления поверхности может быть дискретным в плоскости поверхности, он может быть непрерывным для направления, перпендикулярного поверхности. В обоих случаях может понадобиться бесконечный базис, независимо от малости предельной энергии. Вычисления в базисе плоских волн могут проводиться только с использованием сверхъядейки.

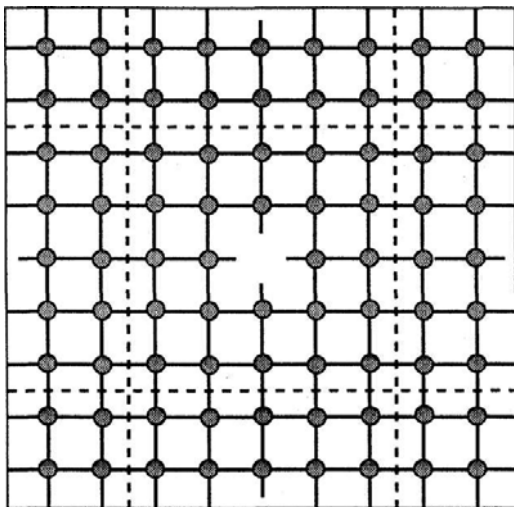


Рис. 5.1. Схема геометрии сверхъячейки для точечного дефекта. Сверхъячейка выделена пунктиром

Сверхъячейка содержит дефект, окруженный целым кристаллом. Периодические условия на сверхъячейку приводят к повторению ее в пространстве, что отображено на рисунке. Таким образом, получаемая энергия соответствует кристаллу не с одним дефектом, а с целым массивом. Важно включить достаточное количество целого кристалла в сверхъячейку, чтобы можно было пренебречь взаимодействием дефектов. Для этого надо увеличивать число ячеек в сверхъячейке, пока энергия системы не сойдется к определенному значению. Это и будет говорить об отсутствии взаимодействия дефектов.

Поверхность может иметь периодичность в своей плоскости, но не иметь ее перпендикулярно себе. Сверхъячейка для расчета поверхности показана на рис.5.2.

Сверхъячейка повторяется во всем пространстве, поэтому полученная энергия будет соответствовать массиву кристаллических пластин. Для обеспечения точности расчета, пустая область должна быть достаточно широкой, чтобы смежные пластины не взаимодействовали; пластины должны быть также толстыми, чтобы поверхности не взаимодействовали через кристалл.

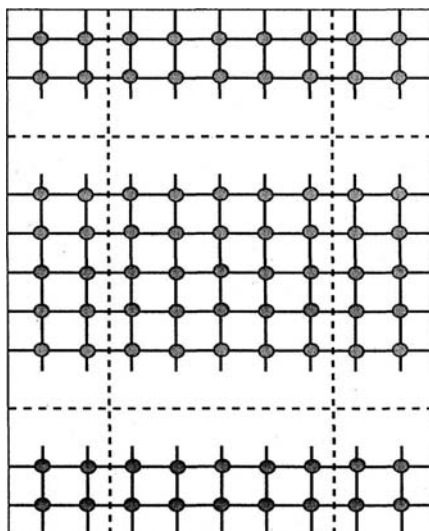


Рис. 5.2. Схема геометрии сверхъединицы для расчета поверхности твердого тела

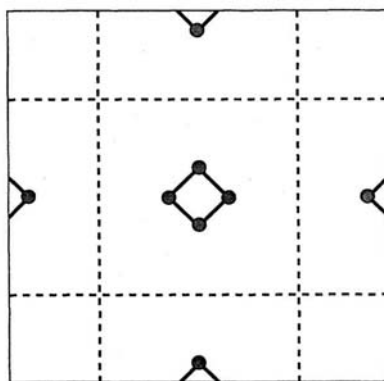


Рис. 5.3. Схема геометрии сверхъединицы для расчета молекулы. Обозначения как на рис. 5.1. Она содержит кристаллическую пластинку и пустую область

Представленный метод применим даже к молекулам, как показано на рис. 5.3. В этом случае пустая область также должна быть велика, чтоб молекулы не влияли друг на друга.

5.4. Электрон-ионные взаимодействия

5.4.1. Приближение псевдопотенциала

Хотя теорема Блоха утверждает, что электронная волновая функция может быть разложена по дискретному набору плоских волн, базис плоских волн нельзя использовать напрямую, так как понадобится очень большое число плоских волн для разложения тесно связанных околоядерных орбиталей и для описания быстрых осцилляций волновой функции валентных электронов вблизи ядра. В итоге может понадобиться огромный набор плоских волн, и все вычислительные ресурсы уйдут на расчет волновых функций. Приближение псевдопотенциала позволяет разложить волновую функцию по меньшему числу плоских волн.

Хорошо известно, что физические свойства твердых тел зависят от валентных электронов много больше, чем от электронов внутренних оболочек. Приближение псевдопотенциала использует это, удаляя внутренние электроны и заменяя кулоновское взаимодействие много более слабым псевдопотенциалом, действующим на набор псевдоволновых функций. Исходный потенциал, валентная волновая функция и соответствующий псевдопотенциал и псевдоволновая функция показаны схематически на рис.5.4.

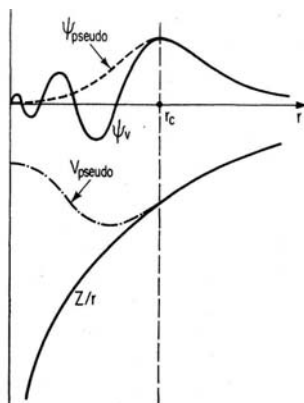


Рис. 5.4. Схематическое изображение электронного (сплошные линии) и псевдоэлектронного (пунктирные линии) потенциала и соответствующих волновых функций. Расстояние, начиная с которого потенциалы совпадают, обозначено через r_c .

Из за сильного ионного потенциала волновая функция валентного электрона сильно осциллирует в области, занятой околоядерным электроном. Эти осцилляции обеспечивают ортогональность соответствующих волновых функций. Псевдопотенциал подобран таким образом, что рассеивающие свойства и фазовые сдвиги для псевдоволновых функций были такими же, как и у ионов и околоядерных электронов для волновой функции валентного электрона, но так, чтобы псевдоволновая функция не имела радиальных узлов в области ядра. Вне области ядра потенциалы одинаковые, и рассеяния на них неразличимы. Фазовый сдвиг, вызванный ионами, различен для разных проекций момента импульса, следовательно, рассеяние на псевдопотенциале зависит от проекции момента. Общее выражение для псевдопотенциала

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm|, \quad (5.10)$$

где $|lm\rangle$ – это сферические гармоники и V_l это псевдопотенциал для углового момента l . Такой оператор раскладывает электронную волновую функцию на сферические гармоники, умножая каждую на соответствующий потенциал.

Псевдопотенциал, использующий один потенциал для любого момента, называется локальным. Такой псевдопотенциал является функцией расстояния только до ядер. Можно создать произвольные заданные фазовые сдвиги для каждого состояния с определенным моментом, но существуют ограничения на увеличение фазового сдвига, не смотря на поддержание гладкости и малости псевдопотенциала. Без малости и гладкости становится невозможным разложить волновые функции по приемлемому числу базисных функций.

5.4.2 Сохранение нормы

При вычислении по методу полной энергии обменно-корреляционная энергия является функцией электронной плотности. Если ее нужно учесть точно, необходимо, чтобы вне околоядерной области псевдоволновые функции и настоящие волновые функции были одинаковы, чтобы им отвечала одна и та же электронная плотность. Необходим псевдопотенциал, для которого интегралы квадрата модуля для настоящей и псевдоволновой функ-

ций в околоядерной области были равны, что обеспечит равенство функций вне этой области. Был создан целый класс локальных псевдопотенциалов, неплохо описывающих валентные энергии и волновые функции для тяжелых атомов.

Конечно, в целом рассеяние на ядре лучше всего описывается нелокальным псевдопотенциалом, учитывающим разные моменты импульса. Группы разных научных центров разработали нелокальные псевдопотенциалы, дающие хорошие результаты. Более того, также гарантируется совпадение истинной и псевдоволновой функции вне околоядерной зоны, так что в первом порядке зависимость энергии рассеяния на ионе верно, т.е. рассеяние точно описывается на широком диапазоне энергий. Разработаны также локальные и нелокальные псевдопотенциалы, которые называются *ab initio* или *norm conserving* и могут описывать рассеяние на ионе для различного атомного окружения. Это свойство в литературе называется *переносимостью*.

5.4.3. Процедура создания псевдопотенциала

Общий подход к разработке алгоритма создания псевдопотенциала для атома вида α , V_α отображен на рис.5.4 и представляет собой следующее. Все электронные вычисления проводятся для изолированного атома в основном состоянии и некоторых возбужденных, с использованием заданного вида обменно-корреляционного функционала плотности. Отсюда находим собственные значения и волновые функции для валентных электронов. Выбирается параметрическая форма для ионного псевдопотенциала. Параметры подбираются таким образом, чтобы псевдоатомные вычисления при использовании того же выражения для обменно-корреляционного члена и при обычном вычислении давали бы совпадение псевдоволновых функций с волновыми функциями валентных электронов вне некоего радиуса r_c , так же как и совпадение соответствующих собственных значений. Полученный таким путем псевдопотенциал используется без изменения для любого окружения атома. Электронная плотность в новом окружении атома теперь определяется как с помощью ионного псевдопотенциала, полученного этим путем, так и обменно-корреляционного функцио-

нала того же вида, что использовался для создания ионного псевдопотенциала.

Наконец, следует отметить, что для ионных псевдопотенциалов r_c варьируется в пределах от одного до двух радиусов ядра. Отметим также, что обычно, чем меньше r_c , тем более переносимым является псевдопотенциал.

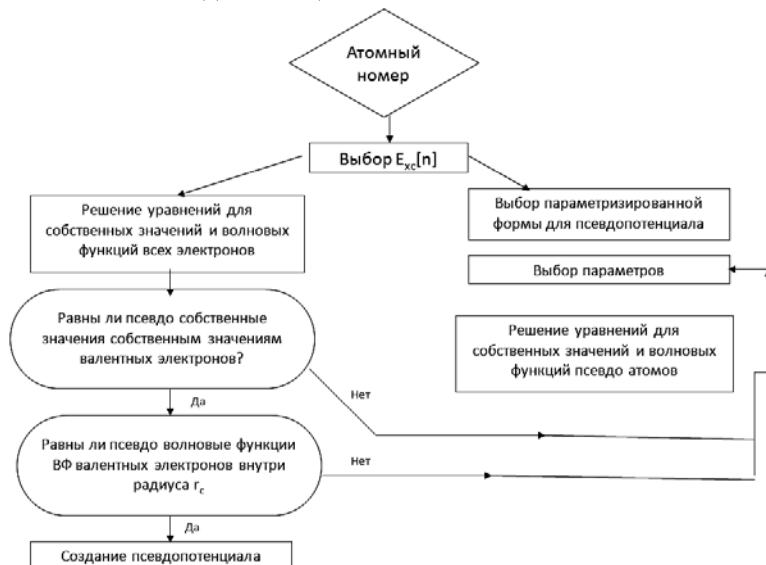


Рис. 5.5. Схема процесса создания псевдопотенциала

5.5. Ион-ионные взаимодействия

5.5.1. Структурный фактор

Полный потенциал в твердом теле есть сумма ионных псевдопотенциалов. Информация, связанная с положением ионов, содержится в структурном факторе. Значение структурного фактора при волновом векторе \mathbf{G} для ионов типа α определяется как

$$S_{\alpha}(\mathbf{G}) = \sum_I \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_I], \quad (5.11)$$

где суммирование ведется по координатам всех ионов типа α в элементарной ячейке. Периодичность системы позволяет проводить вычисления лишь для набора векторов обратной решетки.

5.5.2. Полный ионный потенциал

Полный ионный потенциал V_{ion} получается суммированием произведений структурного фактора на псевдопотенциал по всем типам ионов. Например, для локального потенциала V_{ion} определяется как

$$V_{ion}(\mathbf{G}) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\mathbf{G}) \cdot u_{\alpha}(\mathbf{G}) . \quad (5.12)$$

На больших расстояниях псевдопотенциал имеет чисто кулоновский вид Z/r , где Z это валентность атома. Применив преобразование Фурье, можно обнаружить, что псевдопотенциал расходуется как Z/G^2 при малых волновых векторах. Следовательно, полный ионный потенциал при $G = 0$ бесконечен, значит, энергия взаимодействия электрон-ион бесконечна. Ситуация напоминает расходимость кулоновского потенциала. Однако, кулоновский вклад при $G = 0$ в полную энергию от всех трех взаимодействий взаимоуничтожается. Это неудивительно, т. к. не существует кулоновского потенциала для $G = 0$ в нейтральной системе, поэтому компонента $G = 0$ потенциала не может давать вклада в полную энергию. Псевдопотенциал не является кулоновским и, следовательно, не имеет вида Z/G^2 для малых G . Существует постоянный вклад в псевдопотенциал при малых G , равный интегралу от разности чисто кулоновского потенциала и псевдопотенциала:

$$u_{\alpha,core}(\mathbf{G}) = \int \left[Z / r - u_a^0(r) \right] \cdot 4\pi r^2 dr , \quad (5.13)$$

где $u_a^0(r)$ – это псевдопотенциал для состояний с нулевым моментом. Интеграл отличен от нуля только внутри околоядерной области, так как вне – потенциалы одинаковы.

Не дает вклада в энергию и компонента псевдопотенциала вида Z/G при $G = 0$, так как бесконечности от $e-e$, $e-i$ взаимодействия взаимоуничтожаются. Однако некулоновская часть при $G = 0$ дает вклад в общую энергию

$$\frac{N_{el}}{\Omega} \sum_{\alpha} N_{\alpha} \cdot u_{\alpha,core} , \quad (5.14)$$

где N_{el} – это полное число электронов в системе, N_{α} – число ионов типа α , Ω – объем ячейки.

Чрезвычайно трудно точно вычислить энергию системы зарядов путем простого интегрирования в пространстве, так как ку-

лоновское взаимодействие дальнodelствующее. Оно также дальнodelствующее в обратном пространстве, поэтому интегрирование по нему также не дает преимуществ. Был предложен известный быстро сходящийся метод Эвальда для вычисления кулоновской энергии в периодических системах. Метод Эвальда основан на следующем тождестве:

$$\sum_i \frac{1}{|\mathbf{R}_1 + \mathbf{l} - \mathbf{R}_2|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l \int_{\eta}^{\infty} \exp\left[-|\mathbf{R}_1 + \mathbf{l} - \mathbf{R}_2|^2 \rho^2\right] d\rho + \frac{2\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \int_0^{\eta} \exp\left[-|\mathbf{G}|^2 / 4\rho^2\right] \cdot \exp\left[i|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| \cdot \frac{d\rho}{\rho^3}\right], \quad (5.15)$$

где \mathbf{l} – это вектора решетки, \mathbf{G} – вектора обратной решетки, а Ω – объем ячейки. Это равенство позволяет переписать выражение для энергии кулоновского взаимодействия заряда в точке \mathbf{R}_2 и зарядов в точках $\mathbf{R}_1 + \mathbf{l}$. Равенство справедливо для всех положительных η .

На первый взгляд бесконечная сумма в левой части (5.15) была заменена двумя бесконечными суммами, по всем векторам прямой и обратной решеток. Однако при правильном выборе η суммы сходятся быстро и вычисляются на небольшом числе соответствующих векторов.

Как говорилось выше, вклад в общую энергию $e-i$, $i-i$, и $e-e$ взаимодействий при $G = 0$ взаимоуничтожается, так что вклад в энергию при $G = 0$ не должен учитываться, чтобы получить правильное значение энергии. В методе Эвальда вклад при $G = 0$ был распределен между суммами в прямом и обратном пространстве, так что недостаточно просто опустить член $G = 0$ в сумме по обратному пространству. Чтобы получить правильное значение, необходимо добавить два слагаемых. Правильное выражение имеет вид

$$E_{ion} = \frac{1}{2} \sum_{I,J} Z_I Z_J e^2 \left\{ \sum_l \frac{\text{erfc}(\eta|\mathbf{R}_1 + \mathbf{l} - \mathbf{R}_2|)}{|\mathbf{R}_1 + \mathbf{l} - \mathbf{R}_2|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\rho}} \delta_{IJ} + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta^2}\right) \cos[(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \cdot \mathbf{G}] - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega} \right\}, \quad (5.16)$$

где Z_I и Z_J – заряды соответствующих ионов, а erfc – дополнительная функция ошибок.

Чтобы исключить самовзаимодействие, слагаемое с $l = 0$ должно быть опущено при $I = J$. Это и обозначено \mathbf{l} в первой сумме (5.16).

5.6. Учет спина в теории функционала плотности

До прежнего момента вопрос о спине электрона не рассматривался. Для системы, содержащей неспаренные электроны, DFT расширяется по аналогии с ограниченным и неограниченным методами Хартри-Фока. Фундаментальными понятиями в такой теории являются электронная плотность и спиновая плотность, как разность плотности электронов с разными спинами.

$$\sigma(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}). \quad (5.17)$$

Полная плотность есть, очевидно, сумма обеих плотностей.

Такое разделение явно влияет лишь на обменно-корреляционный потенциал, который становится зависим от спина системы. Одноэлектронные уравнения Кона-Шэма усложняются

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}, \sigma) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) \right] \psi_m^{\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_m^{\sigma} \psi_m^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (5.18)$$

Это приводит к двум наборам орбиталей, для каждого значения спина, аналогично неограниченному методу Хартри-Фока (UHF).

5.7. Общая процедура реализации метода DFT

Процедура реализации метода DFT содержит несколько шагов.

1. На входе имеются координаты атомов системы и соответствующие атомные номера. Принимается решение об используемой форме псевдопотенциала. В случае вычислений с орбиталями Кона-Шэма, локализованными в прямом пространстве, выбираются базисные функции. В случае использования плосковолнового базиса для решения системы уравнений Кона-Шэма задаются основные параметры такого базиса, такие как предельная энергия, число точек в зоне Бриллюэна и т. д.

2. В качестве исходной электронной плотности выбирается либо суперпозиция центрированных на соответствующих ядрах плотностей, отвечающих основному состоянию системы из одного атома и сопоставленных ему электронов, которые давно известны

для многих элементов, либо плотность основного состояния данной системы, полученная ранее в более грубых методах.

3. Далее для нашей плотности необходимо найти создаваемый ею электростатический потенциал. Делается это решением уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 V_{Hartree}(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}). \quad (5.19)$$

Для него известно точное выражение

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (5.20)$$

Однако выражение (5.20) не используется, так как в этом случае придется считать множество интегралов. Вместо этого в случае базиса из локализованных орбиталей уравнение (5.19) решается численно на сетке. Поэтому имеет преимущество использование плосковолнового базиса, так как фурье-компоненты искомого потенциала находятся сразу же.

4. Выбор обменно-корреляционного функционала критически важен для вычислений. Как отмечалось, обменно-корреляционный потенциал берется в виде функциональной производной.

Для однородного электронного газа значение потенциала может зависеть только от плотности электронного газа. Для неоднородного электронного газа он зависит еще и от характера изменения плотности в интересующей окрестности. Поэтому значение потенциала в фиксируемой точке, рассматриваемое как функционал электронной плотности в целом, может быть разложено в ряд по градиентам соответствующих степеней.

Помимо того, что сама форма функционала неизвестна, использование последующих членов разложения усложняет задачу, поэтому на практике ограничиваются максимум двумя слагаемыми.

$$V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = V_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla(\nabla\rho(\mathbf{r})), \dots]. \quad (5.21)$$

Простейший случай – одно слагаемое, предположение, что потенциал зависит только от значения плотности в данной точке и не зависит от ее поведения в других областях. Это т. н. приближение локальной плотности (Local Density Approximation, LDA). Тогда можно выделить локальную составляющую $\varepsilon_{xc}[\rho]$ обменно-корреляционной энергии, отнесенную к одной частице:

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (5.22)$$

Было также разработано множество нелокальных приближений, учитывающих следующие члены разложения, называемые обобщенно-градиентными приближениями (Generalized Gradient Approximation, GGA).

В обменно-корреляционном потенциале может также учитываться вклад от экранирования кулоновского взаимодействия между электронами (динамический корреляционный эффект). Для его учета используется приближение GW, использующее функции Грина.

В принципе, приближение LDA пренебрегает поправками, связанными с неоднородностями электронной плотности вблизи точки \mathbf{r} . С учетом такой нестрогости кажется большим успехом, что вычисления на основе метода LDA были столь успешны. Последние работы показали, что этот успех частично связан с тем фактом, что приближение LDA дает правильное правило сложения для обменно-корреляционных дырок. Многочисленные попытки улучшения LDA, например, с использованием разложения градиента, не дают решающего улучшения. Одной из причин неудач являлось то, что все эти «улучшения» не подчинялись правилу сложения обменно-корреляционных дырок. Методы, учитывающие правило сложения, оказались более успешными.

LDA дает четкий минимум полной энергии системы не поляризованных по спину электронов во внешнем поле ядер. Следовательно, любая схема минимизации даст минимум полной энергии системы электронов. Однако для магнетиков можно ожидать больше одного локального минимума электронной энергии. Если функционал имеет больше одного локального минимума, проведение вычислений по методу полной энергии оказывается чрезвычайно трудоемким, так как минимум полной энергии может быть найден только пробой функционала энергии по большому объему фазового пространства.

5. Суммарный эффективный потенциал получается суммированием всех трех: взаимодействия с ядрами, обменно-корреляционного и потенциала Хартри.

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}). \quad (5.23)$$

6. Уравнения Кона-Шэма решаются в прямом или обратном пространстве. Фактически это задача на собственные значения, общего или упрощенного вида, в зависимости от ортогональности используемых базисных функций.

7. Выходная электронная плотность создается из решений уравнений Кона-Шэма по формуле

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_m^{occip} |\psi_m(\mathbf{r})|^2. \quad (5.24)$$

8. Замена истинного потенциала более слабым псевдопотенциалом позволяет разложить волновую функцию по существенно меньшему базису плоских волн. Удалось избежать осцилляций волновой функции вблизи ядра; более не существует состояний околоядерных электронов. Существуют и другие преимущества метода. Отсутствие околоядерных электронов означает меньшее количество волновых функций. Однако более важно, что энергия валентных электронов в тысячу раз меньше, чем энергия всей системы. Разница энергий разных конфигураций почти целиком обусловлена различием энергий валентных электронов, поэтому необходимая точность расчетов по методу псевдопотенциала намного меньше, чем при учете всех электронов. Разницы энергий также большие, когда в расчет включены только валентные электроны, но полные энергии обычно в 1000 раз меньше, чем при учете всех электронов. Конечно, полная энергия не имеет тогда физического смысла. Важна только разница энергий.

Важной характеристикой псевдопотенциала, не отраженной в общей процедуре его создания, является граничная энергия, необходимая для создания базисов. Обычно, меньшему значению отвечает меньший базис, а значит, меньшее время вычисления. В литературе представлены разнообразные подходы к этой проблеме.

Если исходная и конечная плотность различаются более, чем на заранее указанное пороговое значение, то итерационная процедура повторяется. Иначе констатируется достижение сходимости, вычисляется значение полной энергии системы, а также силы, действующие на ядра. Сходимость может быть ускорена введением схем смешения плотностей (density mixing). Помимо этого, введение температурного размыва заселенностей орбиталей Кона-

Шэма также позволяет улучшить сходимость этого самосогласованного процесса.

5.8. Особенности применения DFT

DFT успешно применяется во множестве областей, используется для моделирования структурных, энергетических и колебательных свойств как периодических систем, так и отдельных кластеров. Тем не менее, она имеет некоторые известные особенности.

В приближении LDA энергия межатомной связи получают завышенной. Для 3d-металлов параметр решетки и модуль всестороннего сжатия оказываются заниженным и завышенным соответственно. Также LDA занижает ширину щели для полупроводников и изоляторов. Для Ge получаются совсем неверные результаты: ширина получается отрицательной. Также отмечается завышение ширины зоны для щелочных металлов. Использование GW не показывает подобных особенностей.

Длина связи предсказывается с точностью до 0.02 Å, углы связи – до 1°.

Энергия связи иногда может оказаться завышенной чуть не в два раза. Наиболее вероятно, что это происходит за счет ошибки, вносимой при вычислении энергии для свободных атомов. Использование нелокальных потенциалов доводит точность до 0.1 эВ/атом. Такая точность сравнима с той, которая достигается при использовании точных квантово-механических методов, таких как теория спаренных кластеров.

Колебательные частоты находятся с точностью 10 – 50 см⁻¹. Результаты сильно зависят от используемого обменно-корреляционного потенциала.

На практике, требуется обычно 10 – 20 шагов для достижения сходимости. Для металлических систем и полупроводников требуется больше итераций.

DFT на данный момент разумно использовать для систем, содержащих не более сотни атомов. Со специальным использованием симметрии, и не в расчетах по оптимизации геометрии, а в единичных вычислениях с фиксированной геометрией, удалось провести вычисления для системы более чем из 1000 атомов.

В заключение нужно подчеркнуть следующие моменты.

DFT в первую очередь имеет дело с основным состоянием системы. Но надо помнить, что найденная плотность основного состояния, как было показано, однозначно определяет внешний потенциал (в данном случае потенциал ядер), который, в свою очередь, определяет весь спектр собственных значений и собственных функций гамильтониана. DFT также может быть обобщена на временно-зависимые решения (TDFT). DFT также была расширена на случай систем с открытой оболочкой и магнитных систем.

Существуют смешанные методы DFT и Хартри-Фока.

DFT может быть реализована как с использованием как локализованных базисных функций (например, гауссианов, или численного базиса, как в модуле DMol программного комплекса Accelrys Materials Studio), так и делокализованных, например, плоских волн (как в программе CASTEP).

Сравнение применимости методов Хартри-Фока и LDA основано на взаимодействии электронной подсистемы с самой собой. Если характерные расстояния такого взаимодействия порядка нескольких межатомных расстояний, то метод ХФ более пригоден. В этом методе для учета электронных корреляций используются молекулярные орбитали, которые могут охватывать несколько межатомных расстояний. Если же характерные расстояния взаимодействия электронов меньше межатомного расстояния, то приближение локальной плотности в рамках DFT даст лучшие результаты, чем метод ХФ, ибо описание взаимодействия с такими громоздкими объектами, как молекулярные орбитали плохо сходится.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ *

Ab initio (лат. «из первых принципов», «с начала»). Эквивалентное название – неэмпирический расчет. Основной метод расчета небольших наносистем. Основан на приближенном квантово-механическом решении уравнений Шредингера для многочастичного случая. Исходными данными служат заряды ядер и их положение в молекуле, наносистеме или кристалле и наборы базисных функций. Это наиболее точный из вычислительных методов. Обычно состоит в решении одноэлектронных уравнений Хартри-Фока или Кона-Шэма с учетом электронной корреляции.

Алгоритм Верле – численный метод интегрирования уравнений движения Ньютона, используемый в вычислительных методах молекулярной динамики.

AM1 – полуэмпирический квантово-химический метод, использующий одну из параметризаций модельного гамильтониана. Параметрами служат энергия электрона на валентной орбитали свободного атома, двухцентровые одноэлектронные интегралы, резонансные интегралы, калиброванные по теплотам образования молекул в основном электронном состоянии. Параметры скорректированы на завышение остов-остовного отталкивания при $R_{AB} > 3 \text{ \AA}$. Методом AM1 находят оптимизированные геометрические конфигурации, общую энергию системы, электронные свойства и теплоту образования. Метод полезен для систем, содержащих элементы первого и второго периодов периодической таблицы, но не переходные металлы. Качество результатов в большинстве случаев

* В данном пособии представлены отдельные разделы моделирования атомных, молекулярных и наносистем. Большой материал, в том числе, например, современные методы квантовой молекулярной динамики Car и Parrinello, подробно не рассмотрены из-за ограниченности объема.

Для ориентации читателя в ряде нерассмотренных вопросов ниже представлен справочный материал под условным названием «Основные понятия».

приближается к уровню расчетов ab initio и превосходит метод MNDO, особенно при описании водородных связей.

Анализ электронных заселенностей орбиталей по Малликену – процедура для определения электронных зарядов атомов в молекуле и электронных заселенностей перекрывания орбиталей. Состоит в расчете электронных заселенностей атомных орбиталей, центрированных на атоме в молекуле (диагональные элементы матрицы зарядов-порядков связей) и электронных заселенностей перекрывания орбиталей (недиагональные элементы матрицы зарядов-порядков связей). При расчете электронного заряда атома заселенность перекрывания орбиталей, принадлежащих разным атомам, делится пополам. Чувствителен к выбору базисного набора. Используется, по большей части, из-за простоты, включен во все неэмпирические программы. Неприменим к расчетам ионных систем.

Атомные заряды по Малликену – эффективные заряды атомов в молекуле, определяемые как разность между зарядом ядра (или атомного остова) и полной атомной электронной заселенностью атома, вычисленной с использованием анализа электронных заселенностей орбиталей по Малликену.

Ангстрем – единица расстояния, равная 10^{-10} м. Межатомное расстояние составляет порядка нескольких ангстрем. Боровский радиус атома равен 0.529 \AA .

Атомные единицы – применяются для упрощения расчетов в квантовой химии. Принимают, что $m = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$. При таком выборе единицами длины и энергии служат величины $\hbar^2/me^2 = 1$, Бор = $0,529177 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $me^4/\hbar^2 = 1$, Хартри = $27,2116 \text{ эВ}$, единицей скорости – величина $e^2/\hbar = 2,18769 \cdot 10^8 \text{ см с}^{-1}$, а единицей времени – $\hbar^3/me^4 = 2,41888 \cdot 10^{-17} \text{ с}$. В атомных единицах измеряют и другие физические величины. Энергия ионизации атома водорода $Ry/2$.

Атомная орбиталь (АО) – математическая функция, которая зависит от пространственных координат одного электрона. Описывает пространственное распределение электрона (без учета его спина) в атоме. Линейная комбинация АО позволяет приближенно записать молекулярные орбитали (приближение МО ЛКАО). Совокупность АО составляет базисный набор орбиталей.

Базисный орбитальный набор (базис) – набор функций, используемых для аппроксимации атомных орбиталей. Наиболее известны базисные наборы на основе орбиталей слейтеровского (SZ – single- ζ , DZ – double- ζ , TZ – triple- ζ , QZ – quarto- ζ) и гауссова (базисные наборы Попла) типов. Различают:

- минимальные базисные наборы (SZ или STO-nG, $n = 2, 3, 4, 5, 6$), в которых каждая атомная орбиталь аппроксимируется одной базисной функцией слейтеровского типа или линейной комбинацией из n гауссиан;

- расширенные базисы (а – DZ, TZ, QZ; б – n -ijG или n -ijkG, $n = 3, 4, 5, 6$), в которых атомные орбитали аппроксимируются двумя, тремя и т.д. функциями слейтеровского типа. Существуют также валентно-расщепленные базисы, в которых основные атомные орбитали аппроксимируются одной базисной функцией (обычно линейной комбинацией из n гауссиан), а валентные атомные орбитали – двумя или тремя базисными функциями, каждая из которых – линейная комбинация i, j или k гауссиан;

- широкие базисы, включающие поляризационные функции (n -ijG *, n -ijkG*, n -ijG **, n -ijkG**) и диффузные функции (n -ij+G**, n -ijk+G**, n -ij++G**, n -ijk++G**).

Валентное приближение – упрощающее приближение, в котором в расчет включают только валентные электроны (и орбитали). Полуэмпирические квантово-химические методы, такие как PMX (EHT), ППДП (CNDO), МЧПДП (MNDO), AM1 и PM3, используют именно это приближение (в отличие от полновалентных методов ab initio). Волновую функцию метода валентных связей можно представить в виде линейной комбинации слэтеровских детерминантов, при этом в качестве спин-орбиталей выбираются атомные функции отдельных атомов системы. Термин Валентное приближение также используется при построении активного пространства при MCSCF расчетах.

Ван-дер-ваальсовы атомные радиусы – радиусы контактирующих атомов, которые определяют расстояния между молекулами, связанными ван-дер-ваальсовыми силами в кристаллах или в жидкостях. Определяются статистической обработкой данных рентгеноструктурного анализа в предположении, что радиусы либо аддитивны, либо для них справедливо среднегеометрическое соотношение. Квантово-химически ван-дер-ваальсовы атомные радиусы

сы оценивают, как половину расстояния, на которое удалены атомы, энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия которых порядка 0.04 эВ (типичная величина энергии).

Ван-дер-ваальсовы молекулы – слабо связанные молекулы в кластерах и молекулярных ассоциатах. Из-за слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий между частями системы имеют место большие амплитуды нулевых колебаний молекул относительно их положений равновесия, что ведет к большим структурным изменениям при вращательном и колебательном возбуждении.

Ван-дер-ваальсова связь – вид связи, обусловленной дисперсионными силами, индукционным взаимодействием и ориентационным взаимодействием. Энергия ван-дер-ваальсовой связи составляет 0.02 – 0.20 эВ.

Ван-дер-ваальсовы силы – силы атомного и молекулярного взаимодействия при достаточно больших расстояниях между частицами. Связаны с корреляционными эффектами, вызванных флуктуациями наведенных дипольных моментов. Зависимость ван-дер-ваальсовых сил от расстояния и угловую зависимость взаимодействия несферических частиц представляют с помощью эмпирических выражений, таких как потенциалом Леннарда-Джонса (6 – 12).

ВЗМО (НОМО) – высшая занятая электронами молекулярная орбиталь. По теореме Купманса энергия ВЗМО молекулы приближенно равна потенциалу ионизации, взятому с обратным знаком.

Вибронные состояния – состояния молекул или кристаллов, определяемые неразделяемым взаимодействием электронной и ядерной подсистем. Возникают, когда энергия ядерных колебаний сопоставима с разностью энергий основного и возбужденных электронных состояний.

Волновая функция – функция координат частиц x_i и времени t $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n, t) = \Psi(\{x\}, t)$, полностью описывающая состояние системы n частиц. Волновая функция является решением уравнения Шредингера для рассматриваемой системы и содержит полную информацию о системе, позволяя определить пространственное расположение частиц, их импульсы, кинетическую энергию и т.д. Выражение $\Psi^*(\{x\}, t)\Psi(\{x\}, t)dx$ имеет смысл вероятности того, что в момент времени t 1-я частица находится в интервале координат от x_1 до x_1+dx_1 , 2-я частица находится в интервале координат от x_2 до x_2+dx_2 , и т.д.

Вырождение – если две или несколько различных волновых функций системы соответствуют одной и той же энергии, говорят, что соответствующие им состояния системы вырождены. Так, три *np*-орбитали свободного атома образуют трехкратно вырожденную систему функций, а π -орбитали двухатомных молекул – двукратно вырожденный набор. Вырождение тесно связано с симметрией системы.

Гамильтониан – оператор полной энергии системы **H**: $H = T + V$ есть сумма операторов кинетической энергии **T** и потенциальной энергии **V**.

Гауссовы примитивы – элементарные функции гауссова типа, используемые в базисных наборах.

Гибридизация орбиталей – математический прием, широко применяющийся в структурной химии для соотношения геометрии молекул и системы их ковалентных связей. Гибридные орбитали представляют собой линейную комбинацию различных АО и описывают связи, внутренние электроны и неподеленные электронные пары. В общем случае гибридные АО неэквивалентны. Конкретный тип гибридизации АО диктуется геометрией молекулы, а также принципом максимального перекрывания орбиталей, согласно которому наиболее прочные связи образуются в направлении наибольшего перекрывания гибридных АО.

Глобальный минимум энергии – особая точка на поверхности потенциальной энергии (**ППЭ**), отвечающая самому глубокому минимуму. Характеризует наиболее устойчивую конфигурацию молекулярной системы. Остальным локальным минимумам **ППЭ** соответствуют изомеры с меньшей энергией. Особые точки **ППЭ**, не принадлежащие к глобальному или локальным минимумам, соответствуют неустойчивым геометрическим конфигурациям молекулярной системы (например, переходным состояниям).

Градиент потенциальной энергии – первая производная потенциальной энергии молекулярной системы по ядерным координатам. Точки **ППЭ**, в которых градиент энергии равен нулю, отвечают глобальному или локальному минимуму или переходному состоянию конфигурации молекулярной системы.

Групповые орбитали – комбинации АО лигандов, которые, благодаря своим свойствам симметрии, формируют МО с

подходящими по симметрии орбиталями металла-комплексобразователя.

Граничная орбиталь – понятие одной из теорий реакционной способности, опирающейся на идею, что оптимальными местами атак в реакциях являются атомы, имеющие максимальную электронную плотность некоторых орбиталей. В случае электрофильной реакции граничная орбиталь – **ВЗМО (НОМО)**, в случае нуклеофильной реакции – **НСМО (LUMO)**.

Детерминант Слейтера – детерминант, построенный из ортонормированных спин-орбиталей – атомных или молекулярных. Позволяет получить приближенную многоэлектронную волновую функцию N электронов, обеспечивая ее правильные антисимметричные свойства. Элементы детерминанта Слейтера есть описывающие электроны орбитали и перестановка электронов эквивалентна перестановке местами столбцов (строк) детерминанта, что изменяет его знак:

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_1(x_2) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}.$$

Используется в методах Хартри-Фока, Кона-Шэма и др.

Деформационная электронная плотность есть разность между электронной плотностью молекулы (вычисленной или определенной экспериментально при помощи дифракции рентгеновских лучей) $\rho_{\text{мол}}(\mathbf{r})$ и суммой электронных плотностей отдельных атомов, расположенных там же, где и ядра в реальной молекуле $\Sigma \rho_{\text{атом}}(\mathbf{r})$: $\delta \rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{мол}}(\mathbf{r}) - \Sigma \rho_{\text{атом}}(\mathbf{r})$. Функцию $\Sigma \rho_{\text{атом}}$ обычно называют промолекулой. Позволяет в концентрированном виде представить, как изменилось электронное распределение при образовании молекулы из атомов.

Дипольный момент молекулы – количественная характеристика электронного строения молекулы, когда распределения положительного и отрицательного зарядов не совпадают. Используя матрицу зарядов-порядков связей, можно вычислить дипольный момент молекулы с помощью выражения

$$\mu = \int r \left[\sum_a Z_a \partial |e|(r-R_a) - c_{\text{мол}}(r) \right] dV = \\ = \sum_a Z_a |e| R_a - 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \int r \chi_{\mu}(r) \chi_{\nu}(r) dV,$$

где $\rho_{\text{мол}}$ – электронная плотность, $P_{\mu\nu}$ – элементы матрицы зарядов-порядков связей, R_a – радиусы векторы ядер. Дипольный момент нейтральной молекулы не зависит от выбора начала отсчета. Дипольные моменты молекул определяются измерением комплексной диэлектрической проницаемости как функции частоты и температуры, из ИК спектров и с помощью других методов.

Дисперсионные силы – составляющие сил межмолекулярного ван-дер-ваальсова взаимодействия, обусловленные взаимодействием мгновенных индуцированных диполей. Возникают из-за корреляции во флуктуациях распределений электронной плотности соседних молекул. Энергия дисперсионного взаимодействия характеризуется зависимостью от межмолекулярного расстояния R^{-6} , что находит отражение в межмолекулярном потенциале Леннарда-Джонса (6 – 12).

Диффузные функции – базисные функции, отвечающие возбужденным состояниям атомов. Включаются в расчет для того, чтобы описать электронную оболочку отрицательно заряженных молекул и электронные эффекты на большом расстоянии от ядра.

Естественные орбитали – орбитали $\phi_{\nu}(r)$, удовлетворяющие уравнению на собственные значения матрицы плотности первого порядка $\rho(r | r')$: $\int \rho(r | r') \phi_{\nu}(r') dr' = n_{\nu} \phi_{\nu}(r)$. Вероятность пребывания электрона в состоянии, определяемом функцией $\phi_{\nu}(r)$, характеризуется естественной электронной заселенностью n_{ν} . Матрица плотности первого порядка для естественных орбиталей диагональна, а электронные заселенности равны 0, 1 или 2. Вычисления с использованием конфигурационного взаимодействия для естественных орбиталей сходятся быстрее.

Индексы реакционной способности (ИРС) – электронные и энергетические характеристики, полученные в результате квантово-химических расчетов, которые коррелируют с экспериментальными данными о реакционной способности. Практическое применение ИРС следует рассматривать в плане образования набора расчетных величин – дескрипторов, коррелирующих с конкрет-

ными свойствами молекулярной системы. Примерами распространенными ИРС являются: валентность атома и кратность связей, молекулярный электростатический потенциал, абсолютная жесткость и абсолютная мягкость молекулярных систем, энергия активации реакции разрыва химической связи и др.

Инерциальные оси молекулы – три оси, определяющие моменты инерции молекулярной системы. Зависят от положений и масс атомов. Первая инерционная ось обычно отмечает самый протяженный размер молекулярной системы, а третья ось – самый короткий.

Интеграл перекрытия – количественная характеристика суммарного эффекта интерференции двух волновых функций $S_{ij} = \int \varphi_i^*(x) \cdot \varphi_j(x) dx$. Равен нулю, если суммарный эффект отсутствует (интерференции не происходит или эффекты интерференционного усиления и ослабления равны). В случае полной интерференции (когда орбиталь взаимодействует сама с собой) $S_{ij} = 1$. Орбитали с нулевым интегралом взаимного перекрытия называются ортогональными. Чем больше величина интеграла перекрытия атомных орбиталей, тем больше отличие энергии образующейся молекулярной орбитали от суммы энергий исходных атомных орбиталей и тем шире энергетические полосы в твердых телах.

Ионные связи – химические связи с асимметричным распределением электронной плотности. Ионные связи имеют ненулевые значения дипольного момента.

Квантовые числа электрона в атоме – состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. Главное квантовое число $n = 1, 2, 3, \dots \infty$ характеризует энергию электрона в атоме. Орбитальное квантовое число $l = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$ характеризует орбитальный момент количества движения электрона. Магнитное квантовое число $+l, +(l - 1), -1 < m_l < 1 \dots, -(l - 1), -l$ характеризует величину проекции орбитального момента количества движения на ось Z . Магнитное спиновое квантовое число m_s определяет ориентацию спинового углового момента относительно некоторой оси, принимает значения $+1/2$ и $-1/2$. Спиновое квантовое число – s , определяет величину собственного момента импульса, принимает значение $+1/2$.

Ковалентные связи – химические связи, образованные атомами путем обобществления электронной плотности. Ковалентные связи, образованные одинаковыми атомами в двухатомных молекулах имеют нулевые значения дипольного момента.

Конформационный анализ – исследование возможных пространственных конфигураций атомов, отвечающих локальным минимумам на ППЭ, переходы между которыми не сопровождаются разрывом или образованием химических связей. Возможные индивидуальные конфигурации атомов в пространстве называются конформерами, конформационными изомерами или ротамерами. Для экспериментального изучения строения твердых тел используют методы дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов, веществ в растворенном и газообразном состоянии - методы молекулярной спектроскопии ИК, КР, ЯМР.

Конформация молекулы с минимальной энергией (англ. МЕС) – точка в энергетическом конфигурационном пространстве, в которой энергия молекулы имеет абсолютный минимум. Все производные энергии по координатам в этой точке равны нулю и диагональные элементы матрицы вторых производных (матрицы Гессе) положительны.

Контракция (группировка, сжатие) – построение базисных функций g в виде линейной комбинации гауссовых примитивов G_i : $g = \sum a_i G_i$. Каждая атомная орбиталь аппроксимируется линейной комбинацией построенных таким образом сгруппированных (контрактированных) ОГТ (CGTO или СОГТ) т.е. $\chi = \sum c_i g_i$. Каждая СОГТ имеет свои собственные фиксированные коэффициенты и экспоненциальные множители. Использование контракции уменьшает время вычисления интегралов, которое в методе Хартри-Фока зависит от 4-й степени числа базисных функций.

Координата реакции – единственная нормальная координата в сечении ППЭ, вдоль которой переходное состояние между долиной исходных веществ и долиной продуктов есть локальный максимум (вдоль остальных координат переходное состояние – минимум). Переходное состояние отвечает седловой точке на ППЭ.

Корреляционная диаграмма – диаграмма, показывающая, в какие состояния объединенного и разъединенных атомов переходит данная МО при изменении межъядерного расстояния.

Кратность связи по Герцбергу есть $P = (n - n') / 2$, где n и n' – число электронов на соответственно связывающих и разрыхляющих МО. Соплагуется с химическими представлениями о характере связей в гомоядерных молекулах.

Кристаллическая орбиталь – математическая функция, которая зависит от пространственных координат одного электрона и описывает поведение электрона в кристалле. Кристаллические орбитали $\phi_k(\mathbf{r})$ строятся из базисных функций, роль которых играют одноэлектронные функции Блоха $u_{kj}(\mathbf{r})$: $\phi_k(\mathbf{r}) = \sum c_j(\mathbf{k}) u_{kj}(\mathbf{r})$.

Кулоновский интеграл – интеграл, описывающий классическое электростатическое взаимодействие электронов на орбиталях.

Локализованные молекулярные орбитали (ЛМО) – описывают электроны остова, локализованные на связях, неподеленные электронные пары и т.д. Строятся из канонических МО ϕ_j с помощью ортогонального преобразования $\phi_i = \sum A_{ij} \phi_j$. Обычно требуют, чтобы новые ЛМО отвечали критерию $\iint \phi_i^2 (1/r_{ij}) \phi_j^2 = \min$, для каждой пары электронов i и j . Кулоновское взаимодействие электронов на одной и той же ЛМО максимально, а обменное взаимодействие между электронами на разных ЛМО минимально.

Локальный минимум энергии – минимум на энергетической поверхности для системы, представляющей конформацию с самой низкой потенциальной энергией. Вычисления, направленные на оптимизацию геометрической конфигурации системы, обычно оканчиваются на конфигурации, соответствующей локальному минимуму энергии.

Матрица Гессе (Hessian matrix) – матрица частных вторых производных целевой скалярной функции $f(x)$. Частный случай – матрица вторых производных от потенциальной энергии по ядер-

	$\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_1}$	$\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2}$	$\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n}$	ным координатам. Диагонализация матрицы Гессе позволяет определить нормальные моды колебаний и вычислить колебательные частоты.
$f''(x) =$	$\frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1}$	$\frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_2}$	$\frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n}$	
	
	$\frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1}$	$\frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2}$	$\frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_n}$	

Матрица зарядов-порядков связей – матрица, элементами которой являются величины $P_{\mu\nu} = \sum_j c_{j\mu} \cdot c_{j\nu}$, где $c_{j\mu}$, $c_{j\nu}$ – коэффициенты в разложении МО ЛКАО для μ и ν -ой атомных орбиталей в j -ой молекулярной орбитали (суммирование ведется по занятым МО). Играет важную роль в теории химической связи, приближенно описывая распределение электронной плотности в молекуле, дипольный момент и т.д.

Межмолекулярные взаимодействия – взаимодействия между молекулами, которые определяют механизм столкновений молекул, некоторые стадии химических реакций, а также существование молекулярных жидкостей и твердых тел и их свойства: термодинамические и кинетические характеристики, энергию сцепления, равновесную геометрию, фононные спектры и др. Обусловлены слабыми дальнедействующими силами, их энергии лежат в пределах 1 – 40 кДж/моль. Описываются либо квантово-химической теорией возмущения, либо полуэмпирическим методом атом-атомных потенциалов.

Метод Кона-Шэма – основной метод теории функционала плотности. Основан на предположении, что электронную плотность можно рассматривать как неоднородный электронный газ. Одноэлектронные уравнения имеют вид (атомные единицы): $[-1/2\nabla^2 + V_N(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}' + V_{xc}] \phi_k(\mathbf{r}) = E(k)\phi_k(\mathbf{r})$, где V_N – потенциал ядер, V_{xc} – обменно-корреляционный потенциал, для которого используются различные приближения – функционалы ЭП. Базисные функции различны: это могут быть наборы атомных орбиталей или плоских волн, а также их комбинации. Недостаток: недооценка ширины запрещенной зоны в твердых телах.

Метод конфигурационного взаимодействия (КВ или CI) – один из методов, позволяющих учесть энергию электронной корреляции. Многоэлектронная волновая функция в этом методе раскладывается в ряд по детерминантам Слейтера, описывающим систему во всех возможных электронных конфигурациях. Каждый такой детерминант строится из спин-орбиталей, отвечающих основному или одному из возбужденных одноэлектронных состояний. Полная КВ волновая функция, учитывающая все возможные электронные возбуждения, имеет вид: $Q_I = 2\sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(I,J) \cdot S_{\alpha\beta}(I,J)$ и ищется вариационным путем. При

этом спин-орбитали в каждом слейтеровском детерминанте сохраняют неизменными, что предполагает их предварительный расчет методом Хартри-Фока, а варьируют коэффициенты a_k . Метод применим к описанию возбужденных состояний, систем с открытыми оболочками и неравновесных систем (например, диссоциирующих молекул), фотохимических реакций.

Метод наискорейшего спуска – является одной из распространенных процедур минимизации дифференцируемой функции нескольких переменных. Согласно этому методу после вычисления в начальной точке градиента функции делают шаг в направлении антиградиента, и движутся до тех пор, пока функция убывает. Достигнув точки минимума на выбранном направлении, снова вычисляют градиент функции и повторяют описанную процедуру. При этом градиент вычисляется только при смене направлений движения. Метод хорошо «работает» при минимизации гладких функций и если начальное приближение выбрано достаточно далеко от минимума. Если же очередная точка окажется в окрестности минимума, то уменьшение целевой функции будет очень медленным из-за того, что для получения минимума с высокой точностью необходимо выполнить большое число мелких шагов. Слабыми местами метода является медленная сходимость и эффективность только при поиске точек локального минимума.

Метод Ньютона-Рафсона – метод многомерной оптимизации для нахождения экстремума целевых функций многих переменных с использованием производных. Предполагается, что функция дважды дифференцируема, строится линейная аппроксимация производной функции в начальной точке, а точка, в которой аппроксимирующая линейная функция обращается в нуль, принимается в качестве следующего приближения. В зависимости от выбора начальной точки и вида функции алгоритм метода Ньютона-Рафсона может как сходиться к истинной стационарной точке, так и расходиться.

Метод Парризера-Попла-Парра – использует совместно приближение нулевого дифференциального перекрывания и π -электронное приближение. Параметры метода эффективно включают в себя учет конфигурационного взаимодействия. Хорошо зарекомендовал себя как при определении геометрии, потенциалов

ионизации и сродства к электрону, так и при расчетах оптических спектров поглощения плоских сопряженных органических молекул.

Метод сопряженных градиентов – как и метод наискорейшего спуска, является методом локальной оптимизации. Отличается высокой надежностью при поиске точки минимума из удаленной исходной точки и быстро сходится в окрестности точки минимума. В основе метода лежит процедура построения сопряженных направлений, для получения которых применяется квадратичная аппроксимация целевой функции и значения компонент градиента. Получил применение в области оптимизации благодаря широкому классу проблем, для которых он обеспечивает сходимость к оптимальному решению за конечное число шагов. Это серьезное улучшение по сравнению с методом наискорейшего спуска, который требует бесконечного числа итераций для поиска минимума функции

Метод Частичного Пренебрежения Дифференциальным Перекрыванием (INDO) – использует приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП) при вычислении двухэлектронных кулоновских и обменных интегралов, которое, однако, не действует в отношении одноцентровых обменных интегралов. Последние сохраняются и вычисляются аналитически, явно учитывая угловую зависимость АО. Это - полуэмпирический метод ССП. Полезен для вычисления электронных свойств основного состояния систем с открытыми и закрытыми оболочками, изучения спиновых плотностей, оптимизации геометрии и общей энергии. Для вычисления энергетических состояний молекул, содержащих переходные металлы, можно использовать метод ZINDO/1, основанный на измененной версии INDO/1. Для воспроизведения ультрафиолетовых и видимых спектральных переходов, используется другая модификация – ZINDO/S, при параметризации которой учтены однократно возбужденные электронные конфигурации.

Метод модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием (MNDO) – полуэмпирический метод ССП. Более корректно описывает отталкивание неподеленных электронных пар за счет учета всех двухэлектронных интегралов, содержащих пары атомных орбиталей одного и того же атома, перекрывание атомных орбиталей различных атомов игнорируется (пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием). Пара-

метры зависят только от свойств отдельных атомов, а не от их парных комбинаций. Применим для различных органических молекул, содержащих элементы из длинных строк 1 и 2 из периодической таблицы, но не переходные металлы. Вычисляет электронные свойства, оптимизированные конфигурации, общую энергию и теплоты образования.

Минимальный базисный набор – наименьший набор орбиталей в квантово-химических вычислениях, состоящий только из функций, которые необходимы для размещения всех электронов атома в основном состоянии. Минимальный базисный набор для атома углерода: $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. Минимальные базисные наборы не описывают детали молекулярных электронных распределений.

Минимизация энергии молекулы – процедура поиска минимальной молекулярной энергии для определенной точки в конфигурационном пространстве. Часто сопровождается оптимизацией геометрии молекулы. Существуют различные алгоритмы оптимизации (например, наискорейшего спуска, сопряженных градиентов, Ньютона - Рафсона).

Многоконфигурационный метод ССП (МК ССП) – вариационный метод, в котором приближенная волновая функция $\Psi_{\text{КВ}}$ молекулы ищется в виде линейной комбинации волновых функций, отвечающих основному и различным возбужденным электронным конфигурациям Ψ_k . Параметры разложения МО по АО в Ψ_k самосогласованно оптимизируются одновременно с коэффициентами a_k . Позволяет более полно учесть энергию электронной корреляции, чем метод конфигурационного взаимодействия.

Модель отталкивания электронных пар Гиллеспи – дает приближенный качественный способ предсказания структуры молекул путем решения задачи о размещении максимально удаленных друг от друга точек, символизирующих центры тяжести облаков электронных пар. Приложима к соединениям непереходных элементов. Основные положения: 1) конфигурация связей, образуемых многовалентным атомом, обусловлена числом электронных пар его валентной оболочки, существующих как на связывающих, так и на несвязывающих МО; 2) ориентация облаков плотности электронных пар, описываемых валентными орбиталями, определяется их максимальным взаимным отталкиванием.

Молекулярная структура – набор конформаций молекулы в пределах структурной области ППЭ, сохраняющих одинаковую систему химических связей при разной геометрии.

Молекулярный электростатический потенциал (МЭСП, англ. MEP) – характеризует распределение электростатического поля, создаваемого зарядами ядер и электронов в молекуле. Позволяет объяснить многие явления, связанные с взаимным влиянием молекул в молекулярных ансамблях и твердых телах. Используется в качестве индекса реакционной способности для определения положения реакционных центров в химических реакция с участием «жестких» соединений: атака электрофилов будет направлена на области молекулы, где МЭСП наиболее отрицательный.

Молекулярная динамика – подход, при котором моделируют движение каждого атома в молекулярной системе для того, чтобы наблюдать кинетическое поведение системы и ее свойства в равновесии. Траектории движения молекул рассчитывают методами молекулярной механики или полумпирическими квантово-механическими методами. В результате получают структурные и термодинамические свойства, включая альтернативные локальные минимумы и разность энергий различными конфигурациями.

Молекулярная механика (ММ) – метод определения молекулярной структуры, основанный на представлении молекулы в виде набора точек определенной массы, удерживаемых классическими силами. Вклады в молекулярную энергию включают упругую энергию связи (описывается законом Гука), энергии изгиба валентных углов и пространственных угловых деформаций и энергии электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Позволяет минимизировать энергию для больших систем, содержащих много тысяч атомов, при разумных вычислительных затратах. Результаты зависят от параметризации силового поля. Может также служить как вычислительная модель для оценки потенциальной энергии молекулы с учетом всех степеней свободы. Неприменим 1) для моделирования систем, свойства которых определяются электронными эффектами типа орбитальных взаимодействий и 2) в случае разрыва связей.

Модифицированное промежуточное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (МПДП, англ. MINDO) – модифицированный метод INDO. Параметризация резонансных

($\beta_{\mu\nu}$) и кулоновских (γ_{AB}) интегралов изменена таким образом, чтобы обеспечить возможность расчета теплот образования, орбитальных энергий, спектров, поверхностей потенциальной энергии. Так, резонансные интегралы $\beta_{\mu\nu}$ рассчитываются в MINDO по формуле $\beta_{\mu\nu} = G_{AB} (I_\mu + I_\nu) S_{\mu\nu}$, где G_{AB} – безразмерный эмпирический параметр, характеризующий типы взаимодействующих атомов. Двух-электронные кулоновские интегралы γ_{AB} вычисляются по формуле $\gamma_{AB} = (r_{\mu\nu}^2 + a_{\mu\nu}^2)^{-1/2}$. Кроме того, отталкивание атомных ядер вычисляется с учетом их экранирования электронами остовов.

Версия MINDO/3 (параметризуемыми свойствами здесь служат теплоты образования, причем параметры зависят от свойств как атомов, так и их парных комбинаций. Кроме того, орбитальные экспоненциальные множители, используемые для расчета интегралов, также являются параметрами. Метод обеспечивает довольно точные значения молекулярных свойств для больших органических молекул, в частности, с химической точностью позволяет рассчитывать теплоты образования различных классов органических молекул, тепловые эффекты химических реакций.

Молекулярная орбиталь – приближенная волновая функция одного электрона в молекуле, вычисленная в приближении самосогласованного поля (обычно как линейная комбинация атомных орбиталей, МО ЛКАО). Делокализована по всему пространству молекулы.

Мультиплетность состояния (spin multiplicity) – определяется числом возможных значений проекций полного спинового момента электронов системы S и равна $2S + 1$. Каждый электрон имеет значение спина $\pm (1/2)\hbar$. Система с закрытой оболочкой имеет мультиплетность 1 (синглетное состояние). Система с открытой оболочкой может иметь мультиплетность 2, 3, 4 (дублетное, триплетное или кватртетное состояния) или выше.

Неограниченный (по спину) метод Хартри-Фока (НХФ, англ. UHF) – метод самосогласованного решения уравнения Шредингера, в котором многоэлектронная волновая выбирается в виде единственного детерминанта Слейтера, построенного из спин-орбиталей, в которых электроны с различным направлением спина описывают различными пространственными функциями. Требование быть собственной функцией оператора квадрата полного спина

системы S^2 на волновую функцию не накладывается. Требует больше времени, чем расчет RHF, но обеспечивает большую гибкость волновой функции. Как правило, применяется для систем с открытыми оболочками, обеспечивая более низкое значение энергии. Приспособлен для расчета реакций диссоциации в системах с закрытыми оболочками.

НСМО (LUMO) – низшая свободная (вакантная, незанятая) молекулярная орбиталь. Согласно теореме Купманса, энергия НСМО молекулы приближенно равна средству к электрону.

Неподеленная пара электронов – пара электронов валентной оболочки, не принимающая участия в образовании химической связи. Электроны на локализованных несвязывающих орбиталях обычно рассматриваются как нуклеофильные центры, легко образующие электрон-донорную связь с электроположительным центром.

Нормальные координаты – координаты, в базисе которых матрица Гессе диагональна.

Нормировка волновой функции – согласно статистической интерпретации волновой функции, величина $\psi^*(r)\psi(r)dv$ пропорциональна вероятности обнаружения частицы в элементе объема dv , окружающем точку r . Вероятность нахождения частицы в пространстве определяется интегралом $\int dv \psi\psi^*$, который должен быть равен единице. Поэтому перед интегралом ставят коэффициент пропорциональности, который выбирают так, чтобы обеспечить равенство интеграла единице – другими словами, нормируют волновую функцию на единицу.

Обменный интеграл – интеграл, описывающий вклад в полную энергию системы, учитывающий понижение энергии отталкивания электронов с параллельными спинами на разных орбиталях вследствие принципа Паули. В рамках классических представлений интерпретация невозможна.

Ограниченный (по спину) метод Хартри-Фока (ОХФ, англ. RHF) – метод самосогласованного решения уравнения Шредингера, в котором многоэлектронная волновая функция выбирается в виде единственного детерминанта Слейтера, построенного из пространственных орбиталей, занятых парой электронов с противоположными спинами. Используется для систем с открытой и закрытой

оболочкой. См. также неограниченный метод Хартри-Фока (НХФ, англ. UHF).

Одноэлектронное приближение – модель, в которой движение каждого электрона предполагается происходящим в поле ядер и в усредненном поле остальных электронов.

Оператор – символ, обозначающий математическую операцию, с помощью которой из одной функции получается другая. Каждому оператору отвечает уравнение на собственные значения $Af = af$, а в общем случае комплексное число, называемое собственным значением оператора A , f называется собственной функцией оператора A .

Оператор кинетической энергии молекулы –

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2,$$

где M_a – масса ядра a ; m – масса электрона;

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ – оператор Лапласа (лапласиан).}$$

Дифференцирование ведется по координатам ядер R_a и по координатам электронов r_i . Оператор описывает кинетическую энергию электронов и ядер.

Оператор потенциальной энергии молекулы –

$$V = + \sum_a \sum_d \frac{Z_a Z_d e^2}{R_{ad}} - \sum_a \sum_d \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}},$$

где Z_a и Z_b – атомный номер элемента, e – заряд электрона, R_{ab} – расстояние между ядрами, r_{ai} – расстояние между ядрами и электронами, r_{ij} – между электронами. Оператор описывает отталкивание ядер, притяжение электронов к ядрам и отталкивание электронов.

Оптимизация геометрии молекулы – поиск устойчивой конфигурации молекулы, отвечающей локальному или глобальному энергетическим минимумам.

Орбитали слейтеровского типа (ОСТ или STO) – функции, аппроксимирующие атомные орбитали. В сферических координатах r , θ , φ имеют вид:

$$\psi_i(\zeta, n, l, m, r, \theta, \varphi) = N r^{n^*-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

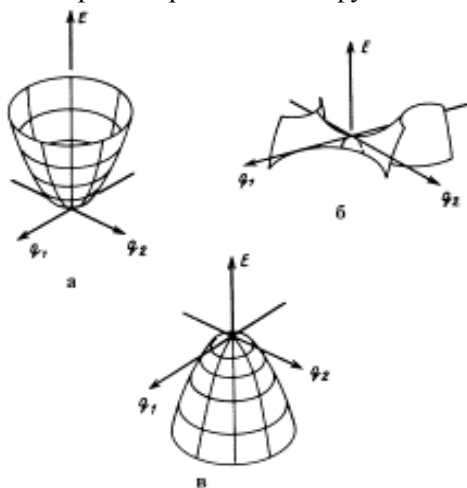
Здесь N – нормировочный множитель, ζ – орбитальная экспонента, Y_{lm} – **сферическая гармоника**, n , l и m – квантовые числа. Орбитали слейтеровского типа правильно описывают асимптотическое поведение электронов как вблизи ядра, так и на больших расстояниях от него.

Орбитали гауссова типа (ОГТ или GTO) функции, аппроксимирующие атомные орбитали. В декартовых координатах x , y и z имеют вид $G(a, l, m, n, x, y, z) = N e^{-ar^2} x^l y^m z^n$, где N – нормировочный, a – орбитальный экспоненциальный множитель, $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Числа l и m определяют угловую часть ОГТ в декартовых координатах: их сумма ($l + m + n$) аналогична угловому квантовому числу для атомов и используется, чтобы обозначать функции s-типа ($l = 0$), p-типа ($l = 1$), d-типа ($l = 2$), f-типа ($l = 3$), и т.д. Строго говоря, декартовы ОГТ не являются орбиталями: они лишь простые и удобные математические функции, которые часто называют гауссовыми примитивами.

Ортогональные волновые функции – две функции ψ_1 и ψ_2 являются ортогональными, если интеграл $S_{12} = \int dV \psi_1^*(r) \psi_2(r)$ равен нулю. S_{12} называется интегралом перекрывания. Ортогональными являются собственные функции эрмитового оператора, соответствующие различным собственным значениям.

Особые точки скалярной функции – точки, в которых значения первых производных функции по аргументам равны нулю.

Различают следующие типы особых точек: минимум, максимум, локальный минимум (**а**), седловая точка (**б**), максимум (**в**).



Особые точки поверхности потенциальной энергии – точки на **поверхности потенциальной энергии (ППЭ)**, в которых выполняется условие стационарности: производная от потенциальной энергии U по всем нормальным колебательным координатам Q_i (координат Q_i , в базисе которых матрица Гессе диагональна) равна нулю: $\partial U / \partial Q_i = 0$, $i = 1, 2, \dots, 3N-6(5)$. В минимуме, отвечающем равновесному состоянию системы, все собственные значения матрицы вторых производных потенциальной энергии по координатам (матрицы Гессе $H_{ij} = \partial^2 U / \partial Q_i \partial Q_j$) положительны: $H_{ii} = \partial^2 U / \partial Q_i^2 > 0$. В седловой точке, отвечающей переходному состоянию – одномерном локальном максимуме – из нормальных координат одно и только одно из собственных чисел гессиана отрицательно. При квантово-химическом описании химических реакций предполагают, что реагентам, продуктам, пред- и послереакционным комплексам соответствуют локальные минимумы, а переходному состоянию – седловая точка ППЭ химической реакции.

Параметризация силового поля – подбор параметров для расчета потенциальных функций, определяющие так называемое силовое поле молекулы. Численное значение параметров выбирается так, чтобы получить согласие рассчитанных и экспериментальных характеристик молекулы. Параметрами являются равновесные межъядерные расстояния (длины связей) и валентные углы, а также силовые постоянные, то есть коэффициенты жесткости упругих сил, связывающих пары атомов. Простейшие модели молекулярной механики учитывают растяжения связей ($U_{\text{раст.}}$), деформацию валентных ($U_{\text{деф.}}$) и двугранных (торсионных) углов ($U_{\text{торс.}}$), взаимодействие валентно несвязанных атомов, называемое также ван-дер-ваальсовым взаимодействием ($U_{\text{вдв.}}$), электростатические вклады ($U_{\text{эл-стат.}}$) и т.д.:

$$U = SU_{\text{раст.}} + SU_{\text{деф.}} + SU_{\text{торс.}} + SU_{\text{вдв.}} + SU_{\text{эл-стат.}}$$

Для каждого слагаемого записывается определенное аналитическое выражение (например, энергия электростатического вклада $U_{\text{эл-стат}}$ описывается кулоновской функцией, возможно, с нецелыми зарядами на атомах в качестве параметров). Для описания потенциальной функции предельных углеводородов при умеренных требованиях к точности расчета достаточно около десяти параметров.

Правило 18 электронов – в устойчивых комплексах переходных металлов ML_n общее число валентных электронов на связях M-L и несвязывающих молекулярных орбиталях центрального атома равно 18.

π-электронное приближение – при решении уравнений Рутана для ненасыщенных и ароматических молекул, чаще всего являющихся плоскими, σ -АО считают неполяризованными и включают в атомный остов, а движение π -электронов рассматривают в потенциальном поле таких остовов. Волновая функция молекулы при этом представляется как произведение $\psi = \psi_\sigma \psi_\pi$, где ψ_σ и ψ_π – нормированные антисимметричные по отношению к σ - и π -электронам функции, соответственно. Их можно разложить по слейтеровским детерминантам, составленных только из σ - и только из π -МО. Волновая функция ψ_σ одинакова как для основного, так и для возбужденных состояний и все изменения связываются с π -электронами. Рассмотрение только π -электронов удовлетворяет вариационному принципу.

Поверхность потенциальной энергии – представление потенциальной энергии молекулярной системы как многомерной функции всех переменных (степеней свободы) в системе (например, длин связей и углов между ними). Потенциальная поверхность для молекулы с N атомами имеет $3N-6$ независимых степеней свободы (три степени отвечают вращению и три – движению молекулярной системы). Важными особенностями потенциальной поверхности являются минимумы и седловые точки, которые представляют структуры переходных состояний, которые находят, оптимизируя геометрию молекул.

Полуэмпирические методы расчета – группа расчетных методов квантовой химии, использующих отказ от вычисления одноэлектронных и двухэлектронных интегралов, фигурирующих в методе ХФ. Вместо точного оператора Фока используется приближенный, элементы которого получают из эмпирических данных. Соответствующие параметры подбирают для каждого атома (иногда с учетом конкретного окружения) и для пар атомов: таким образом, они являются либо фиксированными числами, либо зависят от расстояния между атомами.

Полуэмпирические методы намного быстрее, чем неэмпирические. Они применимы к большим (часто к очень большим, например, биологическим) системам и для некоторых классов соединений дают очень точные результаты. Однако это достигается за счет специально подобранных параметров, справедливых лишь в пределах узкого класса соединений. При переносе на другие классы, те же методы могут дать абсолютно неверные результаты. Кроме того, параметры расчета часто подбираются таким образом, чтобы воспроизводить те или иные молекулярные свойства, поэтому придавать физический смысл отдельным параметрам не следует.

Пренебрежение дифференциальным перекрыванием (NDO) – упрощение, применяемое в полуэмпирических квантово-механических расчетах. Считают, что из-за экспоненциального убывания АО двухэлектронными кулоновскими и обменными интегралами, содержащими произведения различных атомных орбиталей, зависящих от одного аргумента, можно пренебречь. Уменьшает число интегралов, описывающих в расчете взаимодействия электронов.

Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (ППДП, англ. CNDO) – один из первых полуэмпирических методов. Используется для вычисления электронных свойств основного состояния систем с закрытой оболочкой, оптимизации геометрии и общей энергии. В настоящее время заменен более сложными полуэмпирическими квантово-химическими методами, такими как MNDO, AM1 и PM3.

Принцип сохранения орбитальной симметрии Вудворда-Хоффмана – носит общий характер и позволяет в ряде случаев предсказывать, будут ли соединения реагировать, по какому пути пойдет реакция и каких продуктов следует ожидать. Рассматриваются структура активных МО реагирующих веществ и знаки атомных орбиталей (АО), составляющих МО. Реакция называется разрешенной по симметрии, если в ходе ее симметрия активных МО (все участвующие в реакции занятые и вакантные МО реагентов и продуктов) сохраняется. Деление реакций на разрешенные и запрещенные по симметрии осуществляется с помощью корреляционных диаграмм. Корреляционную диаграмму взаимодействия между реагентами и продуктом строят простым соединением МО с одинаковой симметрией ($S \rightarrow S$ и $A \rightarrow A$), учитывая, что разность

энергий МО должна быть минимальна. Если это возможно и ни одна из соединяющих линий не пересекает нулевого уровня (правило непересечения), то реакция «разрешена» по симметрии.

Поляризационные функции – базисные функции, описывающие поляризацию орбиталей атомов соседями по молекуле. Состоят из функций с более высокими значениями орбитального квантового числа l , чем те, которые отвечают минимальному базису. p - и d -функции выступают как поляризационные функции для базисных функций для атомов с s электронами, d - и f - функции действуют как поляризационные функции для атомов с s и p электронами и д.т.

Порядок связи – мера простого, двойного или тройного характера связи. В теории молекулярных орбиталей в основу определения положен учет компенсации эффектов занятых электронами связывающих и разрыхляющих орбиталей (см. кратность связи по Герцбергу).

Постулат Хэммонда – связывает геометрию переходного состояния с тепловым эффектом реакции. По Хэммонду экзотермическим реакциям соответствует реагентоподобное переходное состояние, эндотермическим – продуктоподобное, теплонейтральным – лежащее примерно посередине между реагентами и продуктами.

Потенциал Букингема – основан на предположении об экспоненциальной зависимости сил отталкивания между молекулами от расстояния между ними. Используется для описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Энергия взаимодействия между молекулами в этом случае зависит от расстояния R между ними: $U(R) = be^{-aR} - cR^{-6} - dR^{-8}$; a , b , c , d – постоянные. Это выражение справедливо только для неполярных сферически-симметричных молекул. Для расчета энергии взаимодействия более сложных систем в эмпирический потенциал вводят поправки. Чаще всего расчеты проводят с использованием упрощенного потенциала Букингема, в котором пренебрегают членом, включающим R^{-8} , и рассматривают полное взаимодействие как сумму взаимодействий между всеми атомами подсистем.

Потенциал Леннарда-Джонса – служит для расчета энергии межмолекулярного взаимодействия. Основан на предположении о быстром возрастании сил отталкивания между молекулами

на малых расстояниях, происходящем по закону R^{-n} . Потенциал Леннарда-Джонса (6-12) получают при $n = 12$, зависимость R^{-6} в этом случае отражает наличие дисперсионных сил. Потенциальная энергия взаимодействия между системами, не имеющими постоянных диполей описывается выражением $U(r) = 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, где ε и σ – эмпирические константы, r – расстояние между взаимодействующими системами; $(\sigma/r)^{12}$ – описывает отталкивание, $(\sigma/r)^6$ – описывает притяжение между системами.

Потенциал ионизации – энергия, которую необходимо сообщить системе, чтобы удалить какой-либо из ее электронов. По потенциалу ионизации можно судить о прочности связи электрона данной орбитали с атомным остовом.

Предел сходимости – вычисление методом ССП заканчивается, когда различие в энергии после двух последовательных итераций становится меньше, чем некая малая величина. Для полуэмпирических вычислений практический предел сходимости равен примерно 10^{-3} (по умолчанию 0,01 ккал/моль), для неэмпирических – $10^{-4} - 10^{-5}$.

Приближение Борна-Оппенгеймера состоит в отделении движения ядер от электронного движения. Ядра намного тяжелее электронов, и их можно считать неподвижными, рассматривая движение электронов относительно них. Уравнение Шредингера тогда может быть решено только для электронов при определенной ядерной конфигурации. Оправдано при квантово-химическом анализе поведения молекул в основном состоянии.

Приближение независимых частиц – наличие электрон-электронного отталкивания в гамильтониане не позволяет разделить координаты электронов и решить уравнение Шредингера аналитически для системы более двух электронов. Поэтому поведение каждого электрона описывается некоторой волновой функцией, подобно единственному электрону в атоме водорода, и зависит от поведения остальных электронов в среднем. В этом состоит суть приближения независимых частиц. Решения одноэлектронных уравнений – уравнений Хартри-Фока или Кона-Шэма – называются одноэлектронными волновыми функциями или орбиталями (в атоме – атомными орбиталями, в молекуле – молекулярными, в кристалле – кристаллическими). Для их расчета используется приближение самосогласованного поля.

Приближение самосогласованного поля (ССП) – в приближении независимых частиц действие всех остальных электронов на данный электрон заменяют средним полем, приближенно воспроизводящим их суммарное действие. Приближенная волновая функция (орбиталь) зависит от координат только рассматриваемого электрона: это дает возможность разделить переменные в уравнении Шредингера в сферической системе координат. Чтобы решить систему одноэлектронных уравнений с гамильтонианом, включающим усредненное межэлектронное взаимодействие, задают некоторый набор одноэлектронных функций, максимально близких к правильным, и с их помощью строят оператор, учитывающий отталкивание электронов. Затем решают набор одноэлектронных уравнений, возникающий из условия минимума среднего значения гамильтониана, вычисляемого с одноэлектронной волновой функцией. Полученные решения используют, чтобы построить «исправленный» оператор, вновь решают ту же систему уравнений, но теперь – с новым гамильтонианом и т.д. Процесс продолжается, пока получаемые собственные значения одноэлектронных энергий будут отличаться от полученных на предыдущей итерации лишь на очень незначительную величину. Этот процесс называется самосогласованием, а результирующее поле, создающее усредненный потенциал, называется самосогласованным полем.

Приближение центрального поля. Потенциал межэлектронного взаимодействия только в частных случаях (положительные одноэлектронные ионы, атомы инертных газов, атомы N, P и т.д.) сферически симметричен. Однако учет асферичности не улучшает заметно результат расчета, поэтому обычно используют усредненный по всем направлениям атомный потенциал, интегрируя его по углам. Вводимое таким образом приближение центрального поля позволяет рассматривать ССП-решения для любого атома как модифицированные решения для одноэлектронного водородоподобного атома. В этом случае потенциальная энергия зависит только от расстояния до ядра, т.е. сила притяжения к ядру носит центральный характер. Тогда переменные в уравнении Шредингера в сферических координатах разделяются и волновые функции, описывающие состояния электронов атома в пространстве (атомные орбитали), можно получить в аналитическом виде.

Растяжение связи – в эмпирической теории силового поля описывает изменение молекулярной потенциальной энергии при отклонение длины связи от равновесной. В классической теории силового поля термин растяжение связи представлен гармонической функцией.

PMX (англ. – ЕНТ) – расширенный метод Хюккеля – один из простейших полуэмпирических методов. Сформулирован Р. Хоф-фманном в начале шестидесятых годов. Не является методом самосогласованного поля. Расширенным методом Хюккеля получают качественное или полуквантовое описание молекулярных орбиталей и электронных свойств (например, заряды на атомах и распределение спиновой плотности). Удовлетворительно описывает распределение электростатического молекулярного потенциала (МЭСП). Не пригоден для оптимизации геометрии или молекулярно-динамических вычислений.

PM3 (параметрическая модель 3) – версия параметризации метода AM1; дает лучшие оценки теплот образования.

Свободная валентность – разность между максимально возможным полным порядком связи атома и его полным порядком связи в конкретном соединении. Отражает неполноту насыщения валентных возможностей данного атома.

Сгруппированные орбитали (СОГТ) – базисные функции, которые являются линейной комбинацией гауссовых примитивов.

Секулярное уравнение – уравнение, возникающее при вариационном решении уравнения Шредингера путем минимизации выражения для энергии по варьируемым параметрам (коэффициентам разложения многоэлектронной волновой функции по частным волновым функциям ϕ_i):

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0.$$

Здесь H_{ij} – матричный элемент оператора Гамильтона в базисе некоторых функций ϕ_i , E – энергия состояния системы, S_{ij} – элемент матрицы интегралов перекрывания функций ϕ_i .

Силовое поле – используется в молекулярной механике, представляет собой функцию потенциальной энергии молекулы от координат ядер атомов (силы, действующие на атомы, представляются в виде функций координат атомов). Определяется через потенциальные функции (представляющими собой, например, суммы

парных потенциалов взаимодействия атомов). Эти функции содержат некоторые параметры, численное значение которых выбирается оптимальным образом так, чтобы получить согласие рассчитанных и экспериментальных характеристик молекулы. В простейшем случае параметрами являются равновесные межъядерные расстояния (длины связей) и валентные углы, а также силовые постоянные, то есть коэффициенты жесткости упругих сил, связывающих пары атомов. При использовании в молекулярной механике основываются на допущении возможности переноса этих параметров из одной молекулы в другую, так что численные значения параметров, подобранные для некоторых простых молекул, используются далее при прогнозировании свойств других, более сложных соединений.

Силовая постоянная – коэффициент пропорциональности между возвращающей силой и смещением x простого гармонического осциллятора; сила $= -kx$. Большие силовые постоянные отвечают жестко связанным системам (возвращающие силы велики даже при малых отклонениях от положения равновесия). Частота колебаний определяется не только силовой постоянной, но и массой системы, так как чем больше масса, тем меньше эффективна возвращающая сила. Силовая постоянная является мерой жесткости связей между атомами и определяет (наряду с массой атомов) колебательные частоты молекул.

Собственная функция – функция называется собственной функцией оператора, если в результате его действия на данную функцию получается та же функция, умноженная на число.

Спин-орбиталь – одноэлектронная функция $\chi_i(\mathbf{x}_i)$, в аргумент которой вводят спиновую переменную s ($\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i | s_i$). Пренебрегая малым по величине спин-орбитальным взаимодействием, каждую спин-орбиталь $\chi_i(\mathbf{x})$ можно представить в виде произведения пространственной орбитали $\chi_i(\mathbf{r})$ и спиновой функции $\eta(s)$: $\chi_i(\mathbf{x}) = \chi_i(\mathbf{r})\eta(s)$.

Спин-орбитальное взаимодействие – взаимодействие между спиновым и орбитальным магнитным моментами электрона. Сила взаимодействия зависит от их взаимной ориентации, а энергия этого взаимодействия проявляется в спектрах как тонкая структура.

Спиновые корреляции – относительное расположение электронов коррелировано со взаимным направлением их спинов. Дополнительно к кулоновскому отталкиванию, электроны с параллельными спинами проявляют тенденцию избегать друг друга. В этом проявляется внутреннее свойство электронов, которое следует из принципа Паули. Такое поведение влияет на среднее отталкивание двух электронов и на обменную энергию. Вероятность того, что электроны с параллельными спинами находятся в одной и той же точке пространства, равна нулю. Область пространства, в которой находится электрон с определенным направлением спина и в которую электроны с таким же направлением спина стремятся не попадать, называется дыркой Ферми.

STO-n G – сокращение, используемое в расчетах *ab initio*. Указывает используемый базисный набор, в котором орбитали слейтеровского типа, аппроксимированы *n* гауссианами. STO-n G (где *n* = 3, 4) – минимальный базисный набор; используется редко.

Спиновая плотность – разность между плотностями электронов с противоположными спинами. Для систем с закрытой оболочкой спиновая плотность равна нулю в каждой точке. Спиновая плотность на ядре определяет спектр электронного парамагнитного резонанса.

Структурная область – область, соответствующая минимуму на поверхности потенциальной энергии, внутри которой сохраняется стабильная конфигурация ядер, соответствующие ей распределение электронной плотности и система химических связей.

Суммарный заряд системы – суммарный избыток заряда ядра над электронным зарядом (или наоборот).

Суперпозиционная ошибка базисных наборов (англ. BSSE – basis set superpositional error) – вычисляя энергию взаимодействия молекул вариационным методом, следует скорректировать ошибку, возникающую из-за использования более широкого набора базисных функций, относящихся ко всем молекулам комплекса, по сравнению с базисом, в котором рассчитывалась каждая молекула в отдельности. Игнорирование этого факта ведет к искусственному занижению энергии комплекса, т.е. к завышенной энергии взаимодействия. Чтобы исправить эту ошибку, энергию каждой отдельной молекулы рассчитывают, включая в базис функции, центрированные на атомных центрах соседних молекул. При этом по-

лагают, что заряды ядер последних равны нулю и берут число электронов, равным таковому в отдельной рассматриваемой молекуле.

Сферические гармоники – набор функций угловых координат θ и ϕ , удовлетворяющих дифференциальному уравнению $\Lambda^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi)$, где Λ^2 – оператор Лежандра. Их можно выразить в виде полиномов от $\sin\theta$, $\cos\theta$, $\sin\phi$, $\cos\phi$ или в виде полиномов от переменных x , y , z . Угловые зависимости сферических гармоник и граничные поверхности атомных орбиталей не вполне идентичны. Последние определяются как границы областей пространства, заключающих в себе определенные значения амплитуды или плотности, и зависимость этих характеристик от радиуса (а не только от углов) искажает форму сферических гармоник.

Теорема Бриллюэна – матричные элементы электронного гамильтониана между основной ψ_0 и однократно-возбужденной ψ_1 конфигурациями равны нулю. Позволяет понизить число вычисляемых матричных элементов гамильтониана между конфигурациями ψ_0 и ψ_k . Это означает, что однократно возбужденные состояния молекул с заполненной оболочкой непосредственно не смешиваются с основным состоянием, что свидетельствует о стабильности основного состояния, вычисленного методом самосогласованного поля.

Теорема вириала – устанавливает соотношение между полной энергией многоэлектронной системы (E) и ее кинетической (G) и потенциальной компонентами (V): $-V = 2G$ и $E = -G$. Справедлива как для полной системы, находящейся в равновесии, так и для частей, из которых она образуется (для молекул и атомов).

Теорема Гельмана-Фейнмана – для точной и хартри-фоковской волновой функции справедливо соотношение

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi dV,$$

где λ – некоторый параметр, от которого зависит энергия. Применение соотношения этого соотношения к изучению сил, действующих в молекуле известно под названием *электростатической теоремы*:

$$\frac{\partial E}{\partial \vec{R}} = Z_a \cdot \int \rho(r) \cdot \frac{(\vec{R}_a - \vec{r})}{|\vec{R}_a - \vec{r}|^3} \cdot dV + \sum_{\beta \neq a} Z_\alpha \cdot Z_\beta \cdot \frac{(\vec{R}_a - \vec{R}_\beta)}{|\vec{R}_{a\beta}|^3}$$

(для ядра молекулы a), где $\rho(r)$ – электронная плотность. Производная $\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_a}$ описывает силу, действующую на ядро в молекуле. Ее

компонента по одной из осей координат равна

$$F_{x\alpha} = -Z_a \cdot \int \rho(r) \cdot \frac{(x_\alpha - x)}{|\vec{R}_a - \vec{r}|^3} \cdot dV + \sum_{\beta \neq \alpha} Z_\alpha \cdot Z_\beta \cdot \frac{(x_\alpha - x_\beta)}{|\vec{R}_{a\beta}|^3}.$$

Сила, действующая на ядро a , есть сумма электростатического взаимодействия ядра a с электронной плотностью ρ и с другими ядрами. Пространство молекулы можно разделить на связывающую область, в которой электронная плотность создает электростатические силы, действующие на ядра по направлению друг к другу, и на антисвязывающую область, в которой силы, действующие на ядра, стремятся их раздвинуть. Такое разделение используется при анализе химической связи.

Теорема Купманса – если удалить с **орбитали** χ_i один электрон (ионизировать атом или молекулу), то, считая, что после удаления электрона распределение остальных электронов останется «замороженным», изменение энергии системы можно приближенно записать как $\Delta E \approx -\varepsilon_i$. Хартри-фоковские орбитальные энергии ε_i дают оценку потенциалов ионизации. Использование теоремы Купманса оправдано для молекул с жесткой структурой (для сопряженных углеводородов и др.), не изменяющих свою геометрию при ионизации.

Теория групп – математическая теория симметрии. В квантовой химии применяется для подбора подходящей линейной комбинации атомных орбиталей при построении молекулярных орбиталей молекулы, для классификации атомных и молекулярных состояний, определения правил отбора для переходов между этими состояниями и нахождения нормальных колебаний молекул.

Теория кристаллического поля – объясняет электронное строение комплекса в терминах возмущения АО центрального атома электростатическим полем лигандов, считающихся отрицатель-

ными точечными зарядами. Это возмущение полагается малым и приводит лишь к расщеплению энергетических уровней d- или f-элемента. Электронная конфигурация центрального атома рассматривается явно, тогда как лиганды – феноменологически. Распределение валентных электронов по расщепленным энергетическим уровням центрального атома определяется его сортом, величиной отталкивания электронов центрального атома от лигандов и взаимодействием электронов между собой.

Теория возмущений Меллера-Плессета – теория возмущений, применяемая для учета многоэлектронных эффектов. Эффекты, вносимые корреляцией в движении электронов в каждый момент времени, учитываются как поправки к невозмущенным волновым функциям и уровням энергии, получаемым при расчетах по методу Хартри-Фока (в которых эффект электронной корреляции не учитывается в силу введенных приближений – приближения независимых частиц и самосогласованного поля). Разница между точным гамильтонианом H (где корреляция электронов учтена) и гамильтонианом нулевого порядка H_0 , в качестве которого выбирают оператор Фока F , рассматривается как возмущение: $H' = H - F$. Уже учет поправок второго порядка теории возмущений позволяет учесть большую часть энергии электронной корреляции и значительно улучшает вычисления по сравнению с методом Хартри-Фока. Теория возмущений Меллера-Плессета пригодна для описания дисперсионных взаимодействий, водородных связей и переходных состояний.

Теория поля лигандов – наиболее общий подход к рассмотрению электронной структуры комплексов. Рассматривает комплекс как целое на основе метода молекулярных орбиталей. Ввиду высокой симметрии координационного узла МО молекулы или иона координационного соединения классифицируются по симметричным свойствам и принципиальную схему их образования из орбиталей лигандов часто можно построить, не проводя конкретных расчетов. Теория поля лигандов дает количественную картину образования МО комплекса.

Теория функционала плотности (ТФП, англ. – DTF). Согласно этой теории, все электронные свойства системы, включая энергию, могут быть получены из электронной плотности без знания волновых функций. Кинетическая энергия электронов описы-

вается явно в приближении независимых частиц, классическая часть потенциальной энергии описывается по закону Кулона. Обмен и электронная корреляция учитываются приближенно. Расчеты по ТФП требуют меньше компьютерного времени, чем вычисления другими методами, позволяя рассчитывать характеристики молекулярных систем с большим количеством атомов.

Топологическая теория химической связи, молекулярной и кристаллической структуры – основана на анализе электронной плотности. Строение многоэлектронной системы при ядерной конфигурации \mathbf{R} определяется набором и сортами критических точек электронной плотности $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ – точек \mathbf{r}_c , где градиент электронной плотности $\nabla\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ равен нулю. Пары градиентных траекторий, которые заканчиваются в двух соседних ядрах, начинаются в критической точке, имеющей одну положительную и две отрицательных значения кривизны электронной плотности (критической точке связи), определяют линию связи. Все траектории, которые заканчиваются на некотором ядре, определяют область пространства химической системы, которая называется бассейном этого ядра. Совокупность ядра и электронная плотность в пределах его бассейна определяет атом в химической системе. Каждая пара смежных бассейнов разделяется межатомной поверхностью, поток вектора $\nabla\rho$ через которую равен нулю. Таким образом, любая межатомная поверхность образуется градиентными траекториями, которые заканчиваются в критической точке связи \mathbf{r}_b , лежащей на этой же поверхности. Если электронная плотность в критической точке связи превышает среднее значение электронной плотности в соседних точках, то лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) < 0$; это признак концентрации электронов, характерный для ковалентной связи. В случае $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) > 0$ наблюдается деконцентрация электронов. Лапласиан электронной плотности прямо связан с локальными вкладами в электронную энергию молекулы и кристалла плотностей кинетической $g(\mathbf{r})$ и потенциальной $v(\mathbf{r})$ энергий $(\hbar^2/4m)\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$. Поскольку $g > 0$, а $v < 0$, то в областях, где происходит концентрация электронов, плотность потенциальной энергии выше.

Анализ лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в критической точке связи позволяет разделить все атомные взаимодейст-

вия на два класса. Если для электронной плотности здесь характерно доминирование отрицательной кривизны, то это означает, что электроны концентрируются вокруг критической точки связи и взаимодействие атомов можно отнести к ковалентному типу. Потенциальная энергия электронов в области, окружающей точку \mathbf{r}_b , по меньшей мере, в два раза будет превосходить кинетическую энергию. Если же в точке \mathbf{r}_b доминирует положительная кривизна электронной плотности, то электроны оказываются смещенными к каждому из взаимодействующих атомов и сконцентрированной в атомных бассейнах. Такие атомные взаимодействия считаются взаимодействиями ионного типа. В области, окружающей критическую точку связи, доминирует кинетическая энергия, а области, где доминирует потенциальная энергия, оказываются пространственно-разделенными.

Туннельный эффект – квантово-механическое явление прохождения частиц через потенциальный барьер. Возможность туннельного прохождения барьера проистекает из требования непрерывности волновой функции на стенках ямы до и после барьера. Вероятность туннельного прохождения тем меньше, чем выше высота относительная барьера и больше масса частицы. Очень эффективно совершают туннельное прохождение электроны, хуже – протоны.

Узлы волновых функций – точки, линии или поверхности, в которых волновые функции обращаются в нуль. Таким образом, вероятность найти электрон в узле равна нулю. Число узлов атомной радиальной функции равно $n - l - 1$, ее угловой составляющей равно l , общее число узлов равно $n - 1$.

Уравнения Рутана – уравнения Хартри-Фока при представлении МО (φ_i) в виде линейной комбинации АО (χ_μ): $\varphi_i = \sum c_{i\mu}$

$$\chi_\mu. \text{ Имеют вид } \sum_{\nu=1}^N c_{i\nu} \cdot (F_{\mu\nu} - E_i \cdot S_{\mu\nu}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N \dots$$

Элементы матрицы Фока в приближении МО ЛКАО

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_j \sum_\lambda \sum_\alpha c_{j\lambda} c_{j\alpha} \left[\langle \mu\nu | \lambda\alpha \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\alpha \rangle \right]$$

состоят из следующих членов:

$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \cdot h \cdot \chi_{\nu}(1) dV_1$ – одноэлектронный основной интеграл,

$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \cdot \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) dV_1 dV_2$ – двухэлектронный кулоновский интеграл,

$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\lambda}(1) \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \cdot \chi_{\nu}(2) \chi_{\sigma}(2) dV_1 dV_2$ – двухэлектронный обменный интеграл.

S_{ij} – элементы матрицы интегралов перекрывания между АО c_m и c_n , E_i – одно из решений секулярного уравнения.

Функция Блоха – волновая функция электрона в кристалле, обладающая трансляционными свойствами и являющаяся собственной функцией одноэлектронного гамильтониана с трансляционно-симметричной потенциальной энергией, имеет вид $u_k(\mathbf{r}) = N \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \cdot f_k(\mathbf{r})$. Здесь $f_k(\mathbf{r})$ – периодическая в кристаллической решетке функция, а N – нормировочный множитель. Функции Блоха играют в кристалле роль базисных функций.

Хартри – атомная единица энергии. 1 Хартри = 2625.5 кДж/моль = 627.5 ккал/моль = 27.211 эв = 219474.6 см⁻¹.

Химическая точность – точность в определении значений энергетических характеристик атомов, молекул, молекулярных ансамблей и кристаллов по результатам квантово-химических расчетов не более ± 10 кДж/моль.

Четность (нечетность) молекулярной орбитали – определяется тем, меняет или нет МО знак при инверсии относительно центра симметрии. Соответственно, МО обозначаются индексами g (gerade – четный) и u (ungerade – нечетный). Четность и нечетность МО лежат в основе правил отбора разрешенных электронных переходов: возможны переходы $u \leftrightarrow g$ и невозможны переходы $u \leftrightarrow u$ и $g \leftrightarrow g$.

Эквивалентная орбиталь – молекулярная орбиталь входит в набор эквивалентных орбиталей, если операция симметрии, примененная к молекуле, преобразует эту орбиталь в другую орбиталь этого набора. Понятие эквивалентной орбитали тесно связано с гибридизацией и локализацией орбиталей.

Экимерные молекулы – молекулы неустойчивые в основном состоянии. Стабильны и спектроскопически наблюдаемы в возбужденном состоянии и в виде ионов (пример, He_2 и Be_2).

Электронная корреляция – эффект, обусловленный мгновенным кулоновским отталкиванием между электронами (стремлением электронов «избегать друг друга»). Его учет приводит к более низкому значению полной энергии системы. Не учитывается в методе Хартри-Фока. Изменение энергии, вызванное этими мгновенными кулоновскими взаимодействиями, называется энергией корреляции: $E_{\text{корреляц.}} = E_{\text{точн.}} - E_{\text{ХФ}} < 0$. Учет электронной корреляции особенно важен при исследовании эффектов, зависящих от возбужденных состояний или плохо описываемых в однодетерминантном приближении.

Электронная плотность – мера «плотности» электронного облака в данном месте, плотность вероятности присутствия электронов. Функция определена во всем пространстве. Электронная плотность $\rho(\vec{r})$, связана с многоэлектронной волновой функцией соотношением

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}, \vec{R}_0) &= \left\langle \psi^* \left| e \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right| \psi \right\rangle = \\ &= e \int \dots \int_{\vec{r}_1, s_1} \psi_0^*(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N, \vec{R}_0) \cdot \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \cdot \psi_0(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N, \vec{R}_0) d\vec{r}_1 ds_1 = \\ &= Ne \psi_0^*(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N, \vec{R}_0) \cdot \psi_0(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N, \vec{R}_0) d\vec{r}_1 ds_1.\end{aligned}$$

Здесь $\sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ – оператор локальной плотности электрона в точке \vec{r}_i , интегрирование по спиновым переменным эквивалентно суммированию по направлениям спинов, суммирование по электронам вследствие их неразличимости заменено умножением на N . ЭП есть средняя по межэлектронным взаимодействиям плотность N электронов в основном состоянии. Она зависит только от координат рассматриваемых точек пространства \vec{r} (тогда как волновая функция зависит от координат и спинов всех электронов). Интеграл от ЭП по всему пространству дает полное число электронов.

Электронный спектр – набор спектральных линий, отвечающих разрешенным правилами отбора типам электронных переходов.

Электроотрицательность – индекс реакционной способности, используется наряду с жесткостью и поляризуемостью атомов, ионов, молекул. Первоначально электроотрицательность (χ) была представлена Р. Полингом как характеристика относительной способности атома в молекуле притягивать к себе электроны (аттрактор). Определяется как $\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right) \approx \frac{I + A}{2}$, где E – полная энергия, n – число электронов, I – потенциал ионизации, A – сродство к электрону, μ и χ – химический и внешний потенциалы, соответственно. Различие в электроотрицательности – главная причина перемещения электронов в химических реакциях. Если электроны, переданы от реагента с более низкой электроотрицательностью к реагенту с более высокой электроотрицательностью, значения электроотрицательности у этих двух реагентов станут равными. В пределах молекулы, все составляющие атомы имеют одинаковое значение электроотрицательности, которое приближенно равно геометрическому среднему электроотрицательностей изолированных атомов.

Энергия активации (энергетический барьер) – энергия, необходимая для прохождения реакции. Требуется для формирования переходного состояния. Рассчитывается как разность между низшими энергетическими уровнями переходного состояния и реагентов (E_0) с учетом температурной поправки и энергии нулевых колебаний.

Энергия прототирования – разность между энергиями состояния атома в молекуле (**валентного состояния**) и основного состояния изолированного атома.

Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) – оценивается по отношению к нерасщепленному электронному уровню в поле лигандов сферической симметрии. Чтобы определить ЭСКП, необходимо установить электронную конфигурацию центрального иона в сильном или слабом поле лигандов и подсчитать общую энергию электронов.

Эффект Яна-Теллера – деформация ядерной конфигурации, понижающая ее симметрию и снимающая вырождение волновой функции для структурно неустойчивых систем, где волновая функция вырождена (например, в случае октаэдрических и плоских комплексов d-элементов). Может иметь как статический, так и динамический характер.

Эффективный заряд атома – полный заряд на атоме q_I , вычисляемый как разность $q_I = Z_I - Q_I$, где Z_I – заряд ядра атома I , Q_I – полное число электронов, приписываемое атому I .

В приближении Малликена

$$Q_I = 2 \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(I) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(IJ) S_{\alpha\beta}(IJ), \quad I < J, \alpha < \beta.$$

Величина $P_{\alpha\alpha}(I)$ есть электронная заселенность орбитали α , центрированной на атоме I , а $2P_{\alpha\beta}(I,J)S_{\alpha\beta}(I,J)$ – электронная заселенность перекрывания орбиталей α и β , центрированных на атомах I и J . Подход Малликена дает приближенную оценку распределения заряда по молекуле: получаемые величины зависят от используемых при расчете метода и базиса, а деление электронов между атомами без учета их природы неправомерно

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Описание программных пакетов для квантовых расчетов наносистем: учебное пособие. М.: МИФИ, 2008.
2. Компьютерное моделирование наносистем и сверхпроводников: лабораторный практикум, МИФИ, 2007.
3. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983.
4. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. М., Издательство «Гардарики», 1999.
5. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978.
6. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул: Пер. с англ. М.: УРСС, 1972.
7. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: УРСС, 2001.
8. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985.
9. Шунин Ю.Н. Потенциалы и псевдопотенциалы. РАУ, Латвия, 1988.
10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высш. шк., 1979.
11. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. – М.: Изд-во «Гардарики», 1999.
12. Цирельсон В.Г. Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах. М.: ВИНТИ, 1993.
13. Немухин А.В., Григоренко Б.Л., Грановский А.А. Молекулярное моделирование с программой PC GAMESS: от двухатомных молекул до ферментов. Вестник МГУ (Сер. 2. Химия). 2004. Т. 45. № 2, стр. 75 – 102.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И РЯДА САЙТОВ:

1. Granovsky A., PC GAMESS version 7.0,
<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
2. GAMESS User's Guide, Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, IA 50011,
<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
3. <http://www.hyper.com/>
4. <http://accelrys.com/products/materials-studio/>
5. First principles methods using CASTEP, Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert I.V., Refson V.K. and Payne M.C., Kristallogr Z. 220 (2005), p. 567–570.
6. A chemist's guide to density-functional theory, Koch W., Holthausen M.C., 2001, 2nd edn (New York: Wiley).
7. Дегтяренко Н.Н., Мельников В.Л. Радиационные дефекты перспективных сверхпроводящих соединений: учебное пособие. М.: МИФИ, 1990.

Николай Николаевич Дегтяренко

**СПЕЦИАЛЬНЫЕ РАЗДЕЛЫ
КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ
МЕТОДОВ РАСЧЕТОВ СВОЙСТВ
КЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Редактор Т.В. Волвенкова

Подписано в печать 10.11.2008. Формат 60х84 1/16
Печ. л. 9,75. Уч.-изд. л. 10,0. Тираж 150 экз.
Изд. № 4/95. Заказ № 2-2409

*Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)
115409, Москва, Каширское ш., 31*

*Типография издательства «Тровант».
г. Троицк Московской области*